Journal für praktische Chemie

N. F. Band 155, Heft 8—9 9. Mai 1940

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

242. Mitteilung[1]):

Über native und umgefällte Cellulosen und deren Nitrate

Von **H. Staudinger** und **A. W. Sohn**[2])

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Februar 1940)

1. Das Verhalten der umgefällten Cellulose (Tab. 1)

Die Aufklärung der makromolekularen Natur der Cellulose stützt sich auf Untersuchungen von solchen Produkten, welche durch Umfällen aus Schweizers Reagens gereinigt waren. Polymerhomologe Vertreter lassen sich durch Lösen in Schweizers Reagens unter Ausschluß von Luft und vorsichtiges Ausfällen mit Seignettesalz mehrmals umfällen, ohne daß sich ihr Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) ändert[3]). Diese umgefällten Cellulosen verhalten sich also analog den niedermolekularen organischen Substanzen, die unverändert umgefällt werden können.

Mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin werden die umgefällten Cellulosen in polymeranaloge Celluloseacetate verwandelt, die sowohl im Reaktionsgemisch wie in m-Kresol löslich sind. Durch Verseifen lassen sie sich wieder in die

[1]) 241. Mitteilung: H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem., 155, 129 (1940); zugleich 60. Mitteilung über Cellulose. 59. Mitteilung über Cellulose, H. Staudinger, M. Staudinger u. H. Schmidt, Zellwolle und Kunstseide 45, 2 (1940).

[2]) D. 25. A. W. Sohn, Naturwiss.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg/Br. 1938.

[3]) H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1225 (1935).

Ausgangscellulosen zurückverwandeln[1]). Durch Nitrieren mit einem Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäure bilden sich aus den umgefällten Cellulosen polymeranaloge Nitrate (Spalte 3 der Tab. 1)[2]). Diese Umsetzungen beweisen den makromolekularen Bau; denn die „Celluloseradikale" im Sinne Liebigs verändern bei diesen tiefgreifenden chemischen Umwandlungen ihre Größe nicht. Die umgefällten Cellulosen sind weiter in Natronlauge stark quellbar und zum Teil löslich (Spalte 9 der Tab. 1)[3]).

Wenn man diese umgefällten Cellulosen mit einem Gemisch von Salpetersäure (d über 1,52) und konz. Schwefelsäure bei niedriger Temperatur nitriert, so erhält man Nitrate, deren Polymerisationsgrade ungefähr um die Hälfte geringer als die der Ausgangscellulosen sind [Spalte 5 der Tab. 1][2]). Der Abbau ist darauf zurückzuführen, daß die Schwefelsäure die Cellulose viel schneller als die Phosphorsäure angreift, so daß beim Nitrieren mit Salpetersäure–Schwefelsäuregemisch trotz des raschen Verlaufs der Nitrierung doch eine mehr oder weniger große hydrolytische Spaltung der Cellulosekette erfolgt. Sind einmal die Nitrate gebildet, so sind diese nicht nur gegen Phosphorsäure, sondern auch gegen Schwefelsäure auffallend beständig und werden auch durch letztere nur langsam hydrolytisch gespalten. Nitriert man umgefällte Cellulosen mit einem Gemisch von Salpetersäure–Phosphorsäure bei Gegenwart einer geringen Menge von Kaliumchlorat[4]), so erhält man ebenfalls abgebaute Nitrate (Spalte 6 der Tab. 1). Acetyliert man diese umgefällten Cellulosen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink oder Schwefelsäure, so erhält man stark abgebaute Acetate (Spalte 7 der Tab. 1), die einen Polymerisationsgrad zwischen 400 und 500 besitzen. Sie sind ebenso wie die aus umgefällten Cellulosen hergestellten „Pyridin-

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

[2]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

[3]) H. Staudinger u. I. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle 1939, Nr. 1.

[4]) Diese Versuche wurden bei der Ausarbeitung einer Methode zur Nitrierung von natürlichen Pflanzenfasern gemacht, von der in einer anderen Mitteilung berichtet wird.

Tabelle 1. Charakterisierung von aus Schweizers Reagens umgefällter Cellulose

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Umgefällte Cellulose aus	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Phosphorsäurenitrates in Aceton	Kettenlängen-differenz in %	DP d. Schwefelsäurenitrates in Aceton	DP d. Phosphorsäurenitrates mit $KClO_3$-Zusatz in Aceton	DP des Acetates, hergestellt und löslich in Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$, löslich in m-Kresol	Löslichkeit des Acetates in Acetylier-gemisch (Essigsäureanhydrid u. Pyridin) und in m-Kresol	Löslichkeit der Cellulose in Natronlauge
Rohbaumwolle	2550	2500	− 2	1050	1050	550	löslich	sehr stark quellbar, z. T. löslich
Rohbaumwolle mercerisiert	1850	2050	+11	1000	1100	420	,,	löslich
Ramie in Natronlauge gereinigt	2500	2850	− 6	1250	—	380	,,	sehr stark quellbar, z. T. löslich
Flachs gereinigt	2100	2050	− 2	1250	1400	500	,,	fast löslich

Tabelle 2. Charakterisierung von nativen Fasercellulosen

Art der Fasern								
Rohbaumwolle	2800	3400	+21	3350	3300	800	unlöslich	unlöslich
Rohbaumwolle mercerisiert	2000	2400	+20	2400	2400	680	,,	,,
Ramie in Natronlauge gereinigt	3300	3550	+ 5	3050	—	840	,,	,,
Flachs gereinigt	2600	4100	+58	3200	3400	950	,,	,,

acetate“ in m-Kresol leicht löslich. (Spalte 8 der Tab. 1). Der starke acetolytische Abbau ist leicht verständlich, da Schwefelsäure und Chlorzink die glucosidischen Bindungen der Cellulosekette spalten. Alle geschilderten Beobachtungen bei den Umsetzungen der umgefällten Cellulosen sind mit dem makromolekularen Aufbau dieser Cellulosen vereinbar.

2. Das Verhalten der nativen Cellulosen (Tab. 2)

Ganz anders als die umgefällten Cellulosen verhalten sich die nativen Fasercellulosen. Unter nativen Cellulosen verstehen wir dabei solche, die nicht in Lösung waren, einerlei, ob sie auf der Faser abgebaut sind oder nicht[1]). Der makromolekulare Bau der Cellulose hätte sich nicht so leicht aufklären lassen, wenn man sich lediglich auf das Studium der nativen Cellulosen beschränkt hätte. Diese Fasercellulosen sind in Natronlauge unlöslich; bekanntlich wird ja Baumwolle durch Behandeln mit Natronlauge mercerisiert, während umgefällte Cellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad in Natronlauge stark aufquellen oder sich zum Teil lösen. Der auffallendste Unterschied besteht darin, daß die nativen Cellulosen keine polymeranalogen Nitrate liefern, sondern daß die mit Salpetersäure-Phosphorsäuregemisch hergestellten Produkte einen um 20—50% höheren Polymerisationsgrad besitzen als die Ausgangscellulosen selbst (vgl. Spalte 2 und 3 der Tab. 2).

Diese Erscheinung soll zahlenmäßig (Spalte 4 der Tab. 2) in der „Kettenlängendifferenz“ erfaßt werden, die sich berechnet aus dem Unterschied der Kettenlängen der Nitrate und der der Cellulosen, prozentual bezogen auf den Durchschnittspolymerisationsgrad DP der Cellulose:

$$\text{Kettenlängendiff. in \%} = \frac{(\text{DP des Nitrates} - \text{DP der Cellulose})}{\text{DP der Cellulose}} \times 100.$$

Diese Tatsache, daß die Nitrate einen höheren Polymerisationsgrad besitzen als die Cellulosen, ist scheinbar unvereinbar mit den Anschauungen über den makromolekularen Bau der Cellulose und mit der Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für dieses Gebiet, sie findet im folgenden aber eine Erklärung.

---

[1]) Es gibt also eine polymerhomologe Reihe von nativer Cellulose.

Charakteristisch für die nativen Cellulosen ist weiter die Feststellung, daß der Polymerisationsgrad der Nitrate, die mit Salpetersäure–Schwefelsäuregemisch hergestellt sind, annähernd gleich dem der mit Salpetersäure–Phosphorsäuregemisch erhaltenen Nitrate ist (vgl. Spalte 3 und 5 der Tab. 2). Diese Beobachtung läßt sich so erklären, daß die Nitrierung der nativen Fasern viel rascher als die der umgefällten erfolgt, so daß die Schwefelsäure keine Zeit findet, die Cellulose abzubauen; denn wie oben erwähnt, sind die einmal gebildeten Nitrate gegen Schwefelsäure recht beständig. Die Tatsache, daß die nativen Cellulosen viel rascher nitriert werden als die umgefällten, geht auch aus der weiteren Beobachtung hervor, daß beim Nitrieren der nativen Faser mit einem Gemisch von Salpetersäure–Phosphorsäuregemisch unter Zusatz von Kaliumchlorat Nitrate erhalten werden, die den gleichen Polymerisationsgrad wie die ohne Kaliumchloratzusatz gewonnenen besitzen (Spalte 6 der Tab. 2). Zum Unterschied von den umgefällten Cellulosen tritt hier kein oxydativer Abbau ein.

Stellt man aus Fasercellulosen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink Acetate her, so sind diese weit höherpolymer als die aus umgefällten Cellulosen unter gleichen Bedingungen gewonnenen (vgl. Spalte 7 der Tab. 2 und 1).

Danach geht auch die Acetylierung dieser nativen Cellulosen weit rascher als die der umgefällten Cellulosen vor sich. Die derart hergestellten Acetate sind in m-Kresol löslich. Acetyliert man dagegen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin, so erhält man, entsprechend früheren Beobachtungen[1]), unlösliche Acetate, während aus umgefällten Cellulosen lösliche Acetate gewonnen werden (vgl. Spalte 8 der Tab. 1 und 2).

In der Tab. 3 sind nochmals die Unterschiede zwischen nativen und umgefällten Cellulosen zusammengestellt.

Die größere Reaktionsfähigkeit der nativen Cellulosen gegenüber den umgefällten ist natürlich technisch von erheblicher Bedeutung. Über diese Frage wird später berichtet

[1]) K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1460 (1938); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

werden[1]). Die vorliegende Untersuchung setzt sich vor allem die Aufklärung der auffallenden Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosen und Cellulosenitraten zum Ziel.

Tabelle 3

Vergleich der Eigenschaften von umgefällten und nativen Cellulosen

	Löslichkeit in Schweizers Reagens	Löslichkeit in Natronlauge	Nitrat, hergestellt in Salpetersäure-Phosphorsäure-gemisch	Nitrat, hergestellt in Salpetersäure-Schwefelsäure-gemisch	Acetat, hergestellt in Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$	Acetat, hergestellt mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin
A. Aus Schweizers Reagens umgefällte Cellulose	löslich	löslich bzw. stark quellbar	löslich, polymeranalog	löslich, $<$ polymeranalog	löslich, stark abgebaut DP ~400	löslich, polymeranalog
B. Native Fasercellulose	„	unlöslich	löslich, $>$ polymeranalog	löslich, meist $>$ polymeranalog	löslich, weniger stark abgebaut DP ~800	unlöslich

Die Bearbeitung dieser Frage hat uns über 7 Jahre beschäftigt. Vor allem hat H. Haas, der zuerst auf diese Kettenlängendifferenz aufmerksam gemacht hat, dieses Gebiet intensiv bearbeitet, ohne daß die früheren Versuche zu einem Abschluß gelangen konnten[2]).

3. Ursachen der Kettenlängendifferenz (Tab. 4)

Die Kettenlängendifferenz, also die Tatsache, daß die Nitrate der Fasercellulosen einen höheren Polymerisationsgrad besitzen als diese Cellulosen selbst, tritt nicht nur bei den in Tab. 2 genannten nativen Produkten auf, sondern sie zeigt sich auch bei allen abgebauten Fasercellulosen. Der Abbau kann dabei hydrolytisch durch Säuren oder oxydativ durch Bleichmittel, bezw. durch Einwirkung von Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkalien stattgefunden haben. Diese Ketten-

[1]) Versuche von R. Mohr.

[2]) Vgl. Beitrag von H. Haas in H. Staudingers Buch „Die hochmolekularen organischen Verbindungen", Verlag Springer, Berlin 1932, S. 498.

längendifferenz verschwindet in allen Fällen nach dem Umfällen dieser abgebauten Produkte aus Schweizers Reagens; die so erhaltenen umgefällten Cellulosen haben die Eigenschaften der im ersten Abschnitt beschriebenen Produkte (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Durchschnittspolymerisationsgrad von Cellulosen vor und nach dem Umfällen aus Schweizers Reagens[1])

Material zur Umfällung	DP d. Cellulose nativ in Schweizers Reagens	DP ihres Nitrates in Aceton	Kettenläng.-Differenz in %	DP der Cellulose umgefällt in Schweizers Reagens	DP ihres Nitrates in Aceton	Kettenläng.-Differenz in %
A. Fasercellulosen						
Rohbaumwolle	2800	3400	+21	2550	2500	− 2
Rohbaumwolle mercerisiert	2000	2400	+20	1850	2050	+11
Ramie in Natronlauge gereinigt	3300	3550	+ 7	2500	2350	− 6
Flachs gereinigt	2600	4100	+58	2100	2050	− 2
B. Abgebaute Fasercellulosen						
Baumwolle in HCl abgebaut	990	1450	+46	870	880	+ 1
Baumwolle stark mercerisiert	860	1250	+45	660	740	+12
Linters gebleicht	1350	1950	+44	1220	1260	+ 3
Linters stark gebleicht	800	1100	+38	660	690	+ 5
Ramie gebleicht	1000	1550	+55	840	840	0
C. Zellstoffe						
Edelzellstoff (Fichte)	720	1950	+170	640	650	+ 2
Zellstoff (Buche)	1050	1500	+43	770	730	− 5
Strohzellstoff	800	1350	+69	720	800	+11

Eine Aufklärung dieser verwickelten Verhältnisse konnte nur dadurch erreicht werden, daß die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m . P$$

[1]) Bei der Beurteilung dieser Resultate muß beachtet werden, daß es sich bei den Cellulosen um äußerst empfindliche Substanzen handelt, die in alkalischer Lösung durch Spuren von Luftsauerstoff abgebaut werden. Deshalb sind die Einzelwerte nicht so genau wie bei niedermolekularen Stoffen.

durch zahlreiche Versuche für die umgefällten Cellulosen und deren Derivate gesichert war[1]). Zur Berechnung des Polymerisationsgrades der Cellulosen durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens wurde dabei die K_m-Konstante 5×10^{-4} [2]), für Messungen in Phosphorsäure die K_m-Konstante 18×10^{-4} benutzt[3]). Zur Berechnung des Polymerisationsgrades der Cellulosenitrate durch Viskositätsmessungen in Aceton[4]) verwandten wir die K_m-Konstante 11×10^{-4}. Diese K_m-Konstante gilt sowohl für die Nitrate der umgefällten Baumwollcellulosen[5]), wie auch für die der nativen. Weiter haben die Nitrate, die mit Salpetersäure–Schwefelsäuregemisch hergestellt sind, die gleiche K_m-Konstante wie die mit Salpetersäure–Phosphorsäuregemisch gewonnenen. Danach müssen die auf verschiedenen Wegen hergestellten Nitrate den gleichen Bau besitzen. Es ist demnach ausgeschlossen, daß die Nitrate der einen Cellulosen unverzweigte, die von anderen Cellulosen stark verzweigte Fadenmoleküle enthalten: Bauunterschiede, die die Kettenlängendifferenzen erklären könnten. Es muß deshalb die Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosenitraten und Cellulosen darauf beruhen, daß die ersteren tatsächlich einen höheren Polymerisationsgrad als die letzteren besitzen. Zur Erklärung dieser Unterschiede gibt es verschiedene Möglichkeiten:

a) Wie schon früher ausgeführt[6]), sind bei einer Gruppe von Cellulosen die Fadenmoleküle nicht nur aus Glucoseresten aufgebaut, die untereinander in ununterbrochener Folge β-glucosidisch entsprechend der Haworthschen Formel verbunden

---

[1]) Vgl. H. Staudinger„ Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg, Braunschweig (1940).

[2]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937); u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[3]) A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 553 (1936); H. Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2508 (1937).

[4]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937); Für fraktionierte Produkte ist die K_m-Konstante niedriger, sie beträgt 10×10^{-4}.

[5]) Die K_m-Konstante der Nitrate aus den verschiedenen Cellulosesorten, z. B. von Holzcellulose wird noch bestimmt.

[6]) H. Staudinger, Cellulosechemie **15**, 53 (1934); H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1709 (1939).

sind, sondern es sind in deren Fadenmolekülen an gewissen Stellen esterartige Bindungen eingelagert. Derartige Cellulosen bezeichnen wir als „Estercellulosen". Cellulosen dagegen, in deren Fadenmolekülen die Glucosereste untereinander nur durch glucosidische Bindungen verknüpft sind, bezeichnen wir als „normale Cellulosen" oder „rein glucosidische Cellulosen". Bei dieser letzteren Gruppe brauchen dabei nicht sämtliche Glucosereste unverändert zu sein, sondern es können auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln alkoholische Hydroxylgruppen zum Teil in Ketogruppen[1]) oder Carboxylgruppen[2]) übergegangen sein. Solche Celluloseketten, die nicht nur aus β-glucosidisch gebundenen intakten Glucoseresten aufgebaut sind, sondern die in der Kette andere Gruppen wie durch Oxydation veränderte Glucosereste eingesprengt enthalten, bezeichnen wir als Cellulosen mit Fehlerstellen, oder kurz als „fehlerhafte Cellulosen".

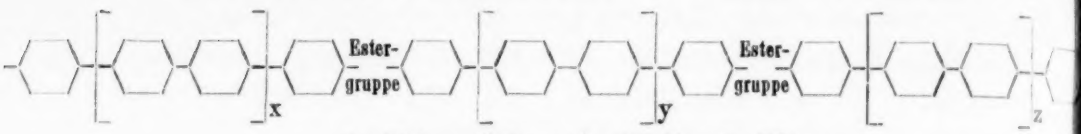
Läßt man auf die Estercellulosen Alkalien einwirken, so werden die Esterbindungen verseift und dadurch werden die langen Celluloseketten mit esterartigen Bindungen in kürzere Bruchstücke verwandelt, die rein glucosidische Celluloseketten enthalten. Eine solche Verseifung dieser Estercellulosen tritt auch beim Lösen in Schweizers Reagens ein; deshalb wird durch Viskositätsmessungen in diesem Lösungsmittel nur der Durchschnittspolymerisationsgrad der normalen Celluloseketten, also derjenige von Bruchstücken der ursprünglichen Kette, erhalten. Beim Nitrieren von Estercellulosen bleiben dagegen die Esterbindungen erhalten; so wird durch Viskositätsmessungen der Nitrate die Gesamtkettenlänge dieser Estercellulosen ermittelt. Dieser Übergang von Estercellulosen in normale Cellulosen wird schematisch durch folgende Formeln veranschaulicht (S. 186).

Bei diesen Estercellulosen ist also die Kettenlängendifferenz darauf zurückzuführen, daß in Schweizers Reagens

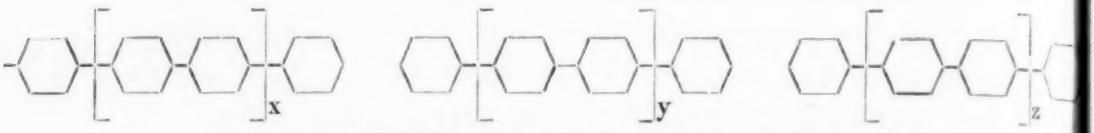
[1]) Dies ist z. B. bei Oxycellulosen der Fall, vgl. Fritz Müller, Helv. chim. Acta **22**, 208, 217, 376 (1939).

[2]) G. C. Schwalbe u. E. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 545 (1921); E. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 366 (1936); **70**, 2345 (1937).

Überführung von Estercellulose in normale Cellulose



1. Estercellulose; beständig als Nitrat



2. Normale Cellulose; durch Verseifung der Estercellulose in Schweizers Reagens oder Alkali

ein Abbau der ursprünglichen Cellulosekette eintritt, da sie gegen Alkali empfindliche Estergruppen enthält, während beim Nitrieren die ursprüngliche Kettenlänge erhalten bleibt. Aus diesem Grunde geben alle aus Schweizers Reagens umgefällten Cellulosen polymeranaloge Nitrate (vgl. Tab. 1). Hätte man bei den ersten Untersuchungen nicht die Cellulosen umgefällt, sondern Fasercellulosen direkt benutzt, so hätte man keine polymeranalogen Umsetzungen beobachten können, da diese Fasercellulosen nach dem Bleichen in der Regel Estercellulosen darstellen. Der makromolekulare Bau der Cellulosen hätte sich an solchem Material nur schwer aufklären lassen. Die Cellulosen wurden allerdings früher aus anderer Absicht umgefällt, nämlich um sie zu reinigen, also um ein Verfahren einzuschlagen, das man zur Reinigung von niedermolekularen Substanzen anwendet[1]). Daß bei diesem Umfällen die Estercellulosen in normale Cellulosen übergeführt wurden, und daß dadurch die Arbeit wesentlich erleichtert wurde, war anfangs nicht vorauszusehen.

b) Die Kettenlängendifferenz kann weiter darauf beruhen, daß beim Nitrieren von Cellulosen eine Kondensation von kürzeren Celluloseketten zu längeren erfolgt. Wie später ausgeführt, sind die Endgruppen der Ketten für eine solche Kondensation begünstigt, so daß aus kürzeren normalen Celluloseketten auf diese Weise längere Ketten entstehen.

[1]) H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1225 (1935).

Diese Nitrate, die einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangscellulosen selbst besitzen, sind also durch Kondensation entstanden, und wir bezeichnen diese Gruppe deshalb abgekürzt als „Kondensationsnitrate". Durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens wird hier der Durchschnittspolymerisationsgrad der ursprünglich vorliegenden Celluloseketten ermittelt. Durch Viscositätsmessungen der Nitrate erhält man die Kettenlänge der neu entstandenen „Kondensationsnitrate"[1]).

4. Über Estercellulosen

Für esterartige Bindungen in Celluloseketten können folgende Möglichkeiten in Betracht kommen:

a) Durch Oxydation von Cellulosen hauptsächlich in saurem Medium können Glucosereste derartig verändert werden, daß Esterbindungen in Celluloseketten entstehen. Eine genauere Formulierung dieser Oxydationsvorgänge ist noch nicht möglich, doch können sich auf folgendem Wege solche Esterbindungen bilden: es kann z. B. ein Glucoserest (vgl. Formel 1) über das Diketon (Formel 2) in eine Dicarbonsäure (3) sich verwandeln, die schließlich zu einem Kohlensäureester (4) oxydiert wird.

Von aromatischen Kohlensäureestern ist bekannt, daß sie gegen ein Nitriergemisch sehr beständig sind. So läßt sich z. B. Diphenylcarbonat in Dinitrodiphenylcarbonat verwandeln, ohne daß dabei eine Verseifung eintritt[2]). Dagegen werden solche Kohlensäureester in alkalischer Lösung leicht verseift[3]) (Formel 5).

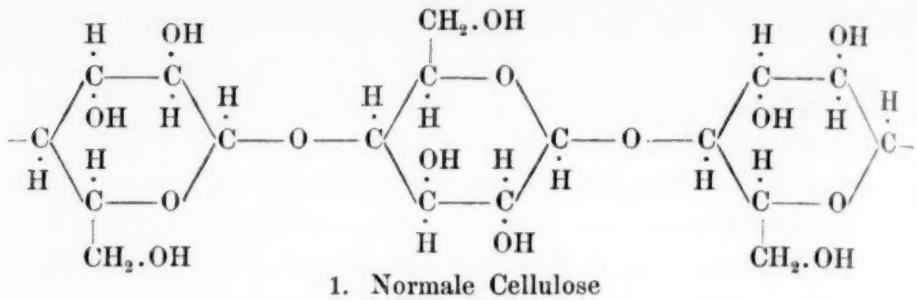
Eine Estergruppe kann aber auch dadurch entstehen, daß bei Einwirkung von Säuren nicht die Acetalbindungen zwischen zwei Glucoseresten gesprengt werden, sondern daß der Pyranring geöffnet wird (vgl. Formel 6). Das sich dadurch bildende

---

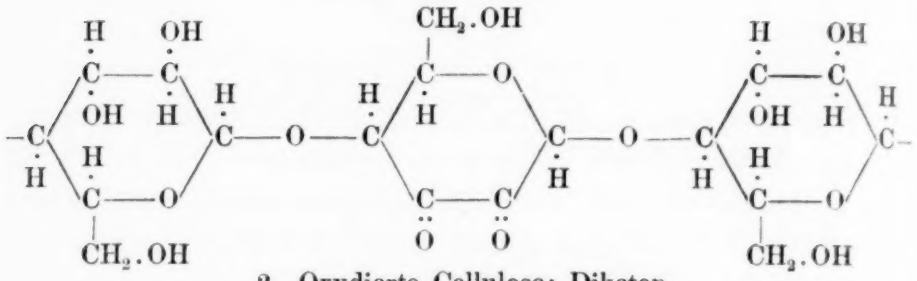
[1]) Anfangs nahmen wir auf Grund der Arbeiten von E. Husemann im hiesigen Institut [Habilitationsschrift E. Husemann 1939, vgl. J. prakt. Chem. **155**, 13 (1940)] an, daß die Kettenlängendifferenz durch einen Gehalt von Holzpolyosen in den rohen Zellstoffen hervorgerufen sei. Diese Annahme konnte aber bisher experimentell nicht bestätigt werden.

[2]) J. D. Riedel, DRP. 264012; C. **1913**, II, 1181; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 193.

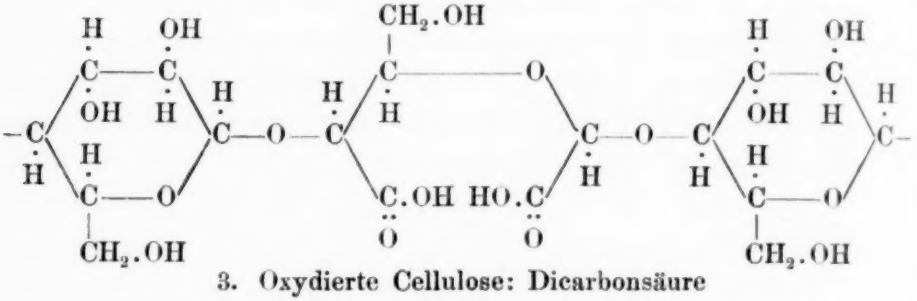
[3]) A. Skrabal, Mh. Chem. **38**, 305 (1917).



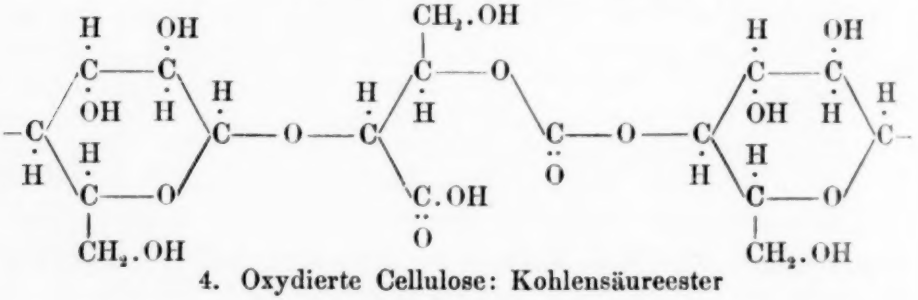
1. Normale Cellulose



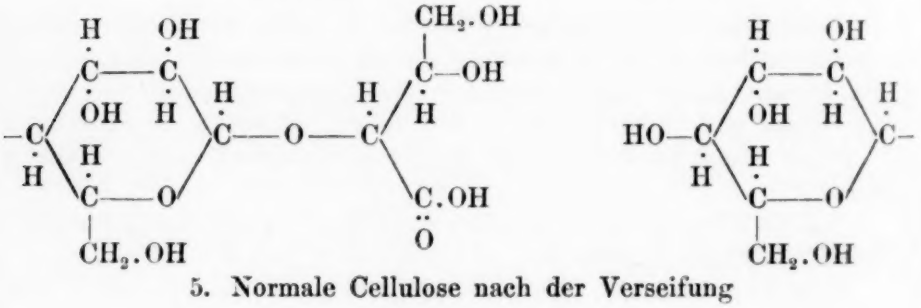
2. Oxydierte Cellulose: Diketon



3. Oxydierte Cellulose: Dicarbonsäure

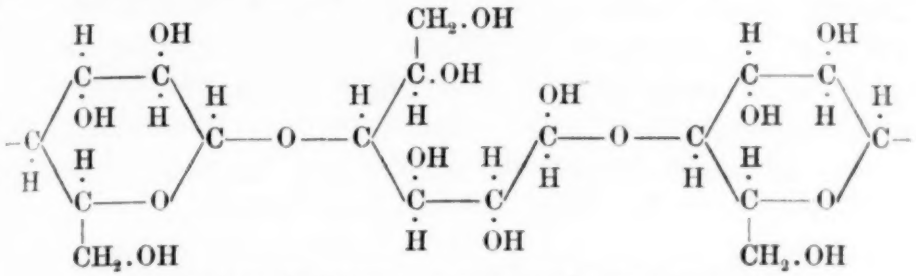


4. Oxydierte Cellulose: Kohlensäureester

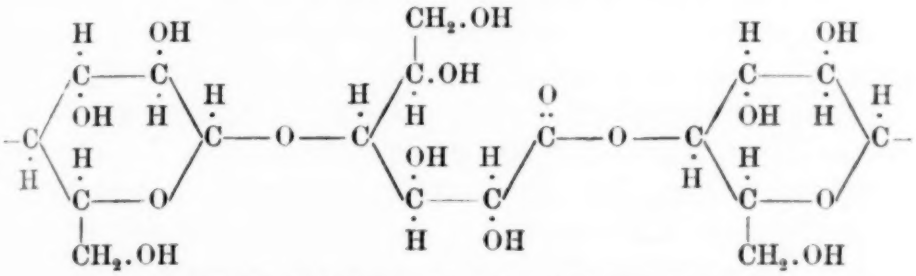


5. Normale Cellulose nach der Verseifung

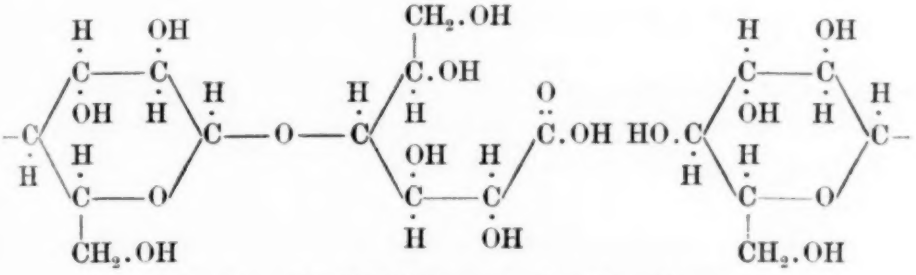
Halbacetal kann durch Oxydationsmittel leicht zu einem Ester der Formel 7 oxydiert werden; dieser wird zu normaler Cellulose (Formel 8) verseift.



6. Normale Cellulose mit aufgespaltenem Pyranring



7. Oxydierte Cellulose mit aufgespaltenem Pyranring



8. Normale Cellulose nach der Verseifung, mit endständigem Gluconsäurerest

Da sich diese Gruppe von Estercellulosen von den Oxycellulosen ableitet, bezeichnen wir sie als „Esteroxycellulosen".

b) Läßt man auf Cellulosen im festen Zustand Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäurechloride einwirken, so werden die Cellulosen dadurch hydrolytisch abgebaut; aber gleichzeitig können durch die Dicarbonsäuren zwei Cellulosereste esterartig verknüpft werden, falls diese Verknüpfung zwischen zwei endständigen Hydroxylgruppen erfolgt. Diese Gruppe von Estercellulosen wird später behandelt.

c) Es ist möglich, daß auch in der Natur fertig gebildete Estercellulosen vorkommen, derart, daß in Celluloseketten esterartige Bindungen eingelagert sind. Ob tatsächlich derartige Estercellulosen in der Natur sich vorfinden, ist noch unbekannt; denn die in Tab. 2 untersuchten Fasern, Baumwolle, Ramie und Flachs sind entweder einer Einwirkung von Reagentien unterworfen gewesen; andere waren, wie die Baumwolle, der Luft lange Zeit ausgesetzt, so daß die Estergruppen dort sekundär durch Oxydation gebildet sein können.

5. Über Esteroxycellulosen und ihre Nitrate (Tab. 5)

Im folgenden werden nur die Esteroxycellulosen untersucht, da diese Gruppe technisch eine große Bedeutung besitzt; denn beim Bleichen können in die normale Cellulose Estergruppen hineinoxydiert werden. Diese Estergruppen stellen empfindliche Stellen dar, da sie beim Behandeln mit Alkalien gesprengt werden. Um die durchschnittliche Zahl dieser Estergruppen einer Kette anzugeben, haben wir außer der Kettenlängendifferenz auch die Estergruppenzahl EZ eingeführt, die sich folgendermaßen berechnet:

$$\text{Estergruppenzahl} = \frac{\text{DP des Nitrates}}{\text{DP der Cellulose}} - 1 .$$

Diese Estergruppenzahl ist der 100. Teil der prozentualen Kettenlängendifferenz; sie gibt die Zahl der Estergruppen an, die durchschnittlich in einem normalen Cellulosemolekül enthalten sind.

Die Untersuchung dieser Gruppe von Estercellulosen wurde durch die Beobachtung von G. F. Davidson[1]) erleichtert, welcher fand, daß Cellulosen nach dem Behandeln mit Kaliumbichromat in verd. Säuren derart oxydiert werden, daß die Fluidität der Nitrocelluloselösung in Aceton eine weit geringere ist als die der Celluloselösung selbst und daß nach dem Behandeln mit Alkalien diese Unterschiede verschwinden. Es mußten also bei diesem Oxydationsverfahren nach der oben entwickelten Auffassung reichlich Estergruppen in das Cellulosemolekül hineinoxydiert werden. Behandelt man gereinigte Baumwolle kürzere oder längere Zeit mit einer 2%-igen Lösung von Kaliumbichromat bei geringem Zusatz von verd. Schwefelsäure oder

[1]) G. F. Davidson, J. Textile Inst. 29, 195 (1938).

Oxalsäure, so erhält man aus einer normalen Cellulose vom Polymerisationsgrad 2800 Oxydationsprodukte, die in Schweizers Reagens den geringen Polymerisationsgrad von 200—500 besitzen. Der Polymerisationsgrad der Nitrate dieser Produkte ist aber 3—5-mal größer als der der Cellulosen.

Diese Produkte enthalten also pro Kette 2—4 Estergruppen (vgl. Gruppe A der Tab. 5, Spalte 1 und 2). Fällt man diese Esteroxycellulosen aus Schweizers Reagens um, so werden die Esterbindungen zerstört, und man erhält Cellulosen, die nun polymeranaloge Nitrate liefern (vgl. Gruppe B der Tab. 5, Spalte 1 und 2). Der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulosen ändert sich beim Umfällen dabei nicht oder nur sehr wenig[1]). Behandelt man diese Esteroxycellulosen der Gruppe A mit Natronlauge unter Luftausschluß in der Wärme, so wird der Durchschnittspolymerisationsgrad der normalen Ketten wenig geändert (vgl. die Cellulosen der Gruppe C mit denen von A). Auch diese Cellulosen der Gruppe C geben annähernd polymeranaloge Nitrate (vgl. Gruppe C, Spalte 1 und 2), ein Zeichen dafür, daß die Esterbindungen durch das Behandeln mit Natronlauge fast vollständig verseift sind. Dagegen werden die Estergruppen beim Behandeln mit 25%-igem Ammoniak in der Hitze nicht vollständig gespalten; denn die Nitrate haben einen noch wesentlich höheren Durchschnittspolymerisationsgrad als die Cellulose (vgl. Gruppe D, Spalte 1 und 2).

6. Verhalten von Esteroxycellulosen gegen Phosphorsäure (Tab. 5)

A. af Ekenstam hat eine Methode angegeben, den Polymerisationsgrad der Cellulosen durch Viscositätsmessungen in konz. Phosphorsäure zu bestimmen[2]). Wir untersuchten das Verhalten der Esteroxycellulosen gegen Phosphorsäure, um zu erfahren, ob sich der Durchschnittspolymerisationsgrad der Produkte nach dieser Methode ermitteln läßt. Die Esteroxy-

[1]) Die Umfällung von Cellulosen ohne Abbau ist schwierig, da schon die geringsten Mengen von Sauerstoff die Ketten oxydativ spalten; vgl. H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1225 (1935); H. Staudinger u. I. Jurisch, Papierfabrikant **35**, 462 (1937).

[2]) A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 549 (1936); Diss. Lund 1936.

Tabelle 5

Esteroxycellulosen aus Baumwolle, mit verd. saurer Bichromatlösung hergestellt, nach verschiedener Behandlung

Ausgangsprodukt: Baumwolle DP 2800; Nitrat DP 3100; Kettenlängendiff. + 11; I und IV hergestellt mit verd. Bichromat–Schwefelsäurelösung; II und III hergestellt mit verd. Bichromat–Oxalsäurelösung

		1	2	3	4	5	6	7
Esteroxycellulosen vor und nach der Behandlung	Nr.	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	EZ	DP d. Cellulose i. Phosphorsäure	Kettenlängendifferenz in %	EZ
A. Esteroxycellulosen	I	460	1550	+240	2,4	740	+ 61	0,61
	II	360	1700	+370	3,7	630	+ 75	0,75
	III	260	1400	+440	4,4	500	+ 92	0,92
	IV	180	740	+310	3,1	300	+ 66	0,66
B. Nach Umfällung aus Schweizers Reagens	I	400	430	+ 7	0,07	350	− 12	0
	II	290	310	+ 7	0,07	280	− 3	0
	III	240	250	+ 4	0,04	210	− 17	0
	IV	170	190	+ 12	0,12	—	—	—
C. Nach Behandlg. mit 2n-NaOH in der Hitze (10 Minuten)	I	420	480	+ 14	0,14	460	+ 10	0,1
	II	320	390	+ 22	0,22	290	− 9	0
	III	270	300	+ 11	0,11	270	0	0
	IV	180	190	+ 6	0,06	160	− 11	0
D. Nach Behandlg. mit 25%-igem Ammoniak in der Hitze (10 Min.)	I	370	660	+ 78	0,78	430	+ 16	0,16
	II	320	590	+ 84	0,84	410	+ 28	0,28
	III	260	460	+ 77	0,77	330	+ 27	0,27
	IV	180	240	+ 33	0,33	—	—	—
E. Nach Umfällung aus Phosphorsäure	I	310	740	+140	1,4	410	+ 32	0,32
	II	250	640	+160	1,6	430	+ 72	0,72
	III	230	610	+170	1,7	460	+100	1,0
	IV	170	440	+160	1,6	290	+ 71	0,71

cellulosen der Gruppe A von Tab. 5 wurden also nach der af Ekenstamschen Vorschrift in konzentrierter Phosphorsäure gelöst; dazu wurden diese Cellulosen mit ungefähr 70% Quellsäure über Nacht durch 12-stündiges Stehen bei 0° aufgequollen und dann durch weiteren Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure in Lösung gebracht. Die Cellulosen wurden dann aus ihren Lösungen durch Einrühren in Eiswasser ausgefällt. Der Polymerisationsgrad dieser aus Phosphorsäure umgefällten Esteroxycellulosen wurde in Schweizers Reagens bestimmt mit

dem Ergebnis, daß hauptsächlich bei den höhermolekularen Produkten I und II ein gewisser Abbau der normalen Cellulosekette erfolgt ist (vgl. Spalte 1 der beiden Gruppen A und E der Tab. 5). Durch Behandeln mit Phosphorsäure werden also glucosidische Bindungen, wie durch die Arbeiten von Ekenstam schon bekannt ist, langsam gespalten. Auffallenderweise sind diese Esteroxycellulosen der Gruppe A durch das Umfällen aus Phosphorsäure nicht in normale Cellulosen verwandelt worden; denn die Nitrate dieser Cellulosen haben einen weit höheren Polymerisationsgrad als die Cellulosen selbst (vgl. Spalte 1 u. 2 Gruppe E der Tab. 5)[1]). Es werden danach durch die Phosphorsäure nicht sämtliche Estergruppen verseift, sondern schätzungsweise nur die Hälfte[2]); denn die Estergruppenzahl der aus Phosphorsäure umgefällten Cellulosen ist ungefähr halb so groß wie die der ursprünglichen Esteroxycellulosen (vgl. Spalte 4 der Gruppe A und E).

Wenn also Esteroxycellulosen in Phosphorsäure gelöst werden, so findet neben einer Verseifung von Esterbindungen teilweise eine geringe Spaltung der glucosidischen Bindungen statt. Deshalb ist die Ekenstamsche Methode beim Vorliegen von Esteroxycellulosen nicht zur Bestimmung ihres Polymerisationsgrades brauchbar; denn man erhält durch Viscositätsmessungen in Phosphorsäure weder den Gesamtpolymerisationsgrad der Esteroxycellulosen, noch läßt sich auf diese Weise der Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette bestimmen, da nicht alle Esterbindungen gespalten werden. Die Ekenstamsche Methode zur Bestimmung des Polymerisationsgrades ist daher nur auf normale Cellulosen zu beschränken.

Um diese Feststellung weiter zu belegen, wurde von sämtlichen Cellulosen der Gruppe A bis E der Tab. 5 ihr Polymerisationsgrad in Phosphorsäure ermittelt und die so erhaltenen

---

[1]) Diese Nitrate sind oft unvollkommen löslich und wurden deshalb aus Aceton in Wasser umgefällt.

[2]) Dabei sind, nach den bisherigen Versuchen zu urteilen, nicht etwa die esterartigen Bindungen durch das Behandeln mit Phosphorsäure in die Cellulosekette neu eingetreten, denn umgefällte abgebaute normale Cellulosen ergeben nach dem Umfällen aus Phosphorsäure Produkte, die polymeranaloge Nitrate liefern, also aus normalen Celluloseketten bestehen (Versuche von J. Löhmann).

Werte mit dem Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette (Spalte 1) und dem Polymerisationsgrad der Estercellulosenkette, wie er durch Viscositätsmessung des Nitrates ermittelt wird (Spalte 2), verglichen. Danach liegt der Durchschnittspolymerisationsgrad der Esteroxycellulosen der Gruppe A und D in Phosphorsäure ungefähr in der Mitte zwischen dem der normalen Cellulosen und dem der Esteroxycellulosen (vgl. Spalte 5 mit Spalte 1 und 2 der Gruppe A und D).

Bei den durch Umfällen aus Schweizers Reagens erhaltenen normalen Cellulosen wird in Phosphorsäure annähernd der gleiche Durchschnittspolymerisationsgrad wie in Schweizers Reagens erhalten, und dieser ist wieder gleich dem der polymeranalogen Nitrate. Hier wird also in Phosphorsäure die Gesamtkettenlänge der normalen Cellulosemoleküle ermittelt. Die Abweichung der Werte in der Spalte 5 von denen der Spalte 1 und 2 der Gruppe B und C ist auf einen geringen Abbau durch Phosphorsäure zurückzuführen.

Ermittelt man endlich den Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulosen der Gruppe E, also der aus Phosphorsäure umgefällten Esteroxycellulosen, in Phosphorsäure nach der Ekenstamschen Methode, so werden auch hier wieder Mittelwerte zwischen dem Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette der Spalte 1 und dem der Esteroxycellulosen der Spalte 2 erhalten. Die Versuche der Tab. 5 zeigen, welch verschiedene Werte beim Bestimmen des Durchschnittspolymerisationsgrades der Cellulosen nach verschiedenen Methoden erhalten werden, falls nicht normale Celluloseketten, sondern Esteroxycellulosen vorliegen.

7. Esteroxycellulosen von Ramie und von technischen Zellstoffen (Tab. 6 und 7)

Nach dem gleichen Verfahren wie die Baumwolle wurde auch Ramie durch Behandeln mit Bichromat-Oxalsäure in eine Esteroxycellulose übergeführt. Das Verhalten dieses Produktes ist dem der aus Baumwolle gewonnenen Esteroxycellulose gleich.

Es besitzt die hohe Estergruppenzahl von 3,2; durch Umfällen aus Schweizers Reagens wird diese Esteroxycellulose in eine normale Cellulose übergeführt. Die Umwandlung ist

nicht vollständig, wenn man diese Esteroxycellulose kurze Zeit mit Natronlauge behandelt. Beim Umfällen aus Phosphorsäure erfolgt hier ein starker glucosidischer Abbau, da sich Ramie zum Unterschied von Baumwolle nur langsam in Phosphorsäure löst. Merkwürdigerweise zeigt diese aus Phosphorsäure umgefällte Esteroxycellulose noch eine recht hohe Estergruppenzahl.

Tabelle 6

Esteroxycellulose aus Ramie in verd. Bichromat-Oxalsäurelösung hergestellt

Produkt vor und nach der Behandlung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	EZ
Esteroxycellulose ...	400	1700	+320	3,2
Umgefällt aus Schweizers Reagens	330	330	0	0
Behandelt mit 2 n-NaOH in der Hitze (10 Minuten)	320	490	+ 53	0,5
Umgefällt aus Phosphorsäure	220	720	+230	2,3

Tabelle 7

Technischer Zellstoff mit den Eigenschaften einer Esteroxycellulose

Produkt vor und nach der Behandlung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	EZ
Zellstoff–Esteroxycellulose	720	1950	+170	1,7
Umgefällt aus Schweizers Reagens	640	650	+ 2	0,02
Behandelt mit 2 n-Natronlauge in der Hitze[1]) (10 Minuten)	730	960	+ 31	0,31
Umgefällt aus Phosphorsäure	500	680	+ 36	0,36

Ein technischer Sulfitzellstoff aus Fichte hat ebenfalls eine hohe Estergruppenzahl. Auch diese Esteroxycellulose wurde

[1]) Die geringe Erhöhung des Durchschnittspolymerisationsgrades beim Behandeln mit Natronlauge wird hier wohl damit zusammenhängen, daß dabei niedermolekulare Anteile (β-Cellulosen) herausgelöst wurden.

durch Umfällen aus Schweizers Reagens in eine normale Cellulose übergeführt. Durch kurzes Behandeln mit Natronlauge werden die Estergruppen nicht völlig verseift; beim Umfällen aus Phosphorsäure wird die Cellulose etwas abgebaut. Das so gewonnene Produkt zeigt, zum Unterschied zu der aus Phosphorsäure umgefällten Esteroxycellulose aus Baumwolle und aus Ramie, eine sehr geringe Estergruppenzahl.

Es ist wahrscheinlich, daß sich je nach dem Oxydationsverfahren Esteroxycellulosen verschiedener Konstitution bilden können, die verschieden beständig sind, und die dann mit verschiedener Geschwindigkeit verseift werden. Über diese wichtigen Unterschiede wird man noch weitere Aufklärung erhalten, wenn man z. B. die Verseifungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Esteroxycellulosen mit Alkalien und Phosphorsäure untersucht.

8. Beständigkeit der Esteroxycellulosen (Tab. 8, 9, 10)

Wenn man die Esteroxycellulosen der Gruppe A der Tab. 5 und ebenso den Zellstoff der Tab. 7 nach 4-monatigem Stehen im klimatisierten Raum bei 20° und 60% Luftfeuchtigkeit untersucht, so hat sich der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulosen in Schweizers Reagens nicht geändert. Die Kettenlänge der normalen Cellulose ist also die gleiche geblieben. Stellt man aber aus diesen Produkten nach dem Lagern ihre Nitrate her und bestimmt deren Durchschnittspolymerisationsgrad, so ist dieser geringer als vorher. Die Estergruppenzahl ist beim Lagern auf ein Drittel zurückgegangen. Also werden die Esteroxygruppen schon beim Lagern zum Teil verseift. Dies ist eine für die Technik wichtige Feststellung; denn Zellstoffe aus Esteroxycellulosen können sich beim Lagern verändern und ihre Eigenschaften verschlechtern, während Zellstoffe aus normaler Cellulose unverändert bleiben. Dabei bleibt bei der ersten Gruppe der Polymerisationsgrad scheinbar konstant, wenn man denselben in Schweizers Reagens ermittelt, weil sich ja die Länge der normalen Cellulosekette beim Lagern nicht ändert. Wenn man also nach technischer Vorschrift Zellstoffe durch Bestimmung ihrer Kupferviscosität charakterisiert, so können solche aus Esteroxycellulosen trotz gleichbleibender Kupferviscosität ihre Eigenschaften ändern.

Tabelle 8

Beständigkeit der Esteroxycellulosen der Tab. 5 und 7

Nr. I—IV Präparate der Tab. 5	Beurteilung der Esteroxycellulose sofort nach ihrer Herstellung			Beurteilung der Esteroxycellulose nach 4-monatigem Lagern (erneute Nitrierung)			
	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	Abbau der Gesamtkette in %
I	460	1550	2,4	440	1250	1,8	19
II	360	1700	3,7	330	1350	3,1	21
III	260	1400	4,4	260	980	2,8	30
IV	180	740	3,1	185	450	1,4	39
Zellstoff der Tab. 7	720	1950	1,7	720	1150	0,6	41

Wir untersuchten weiter, ob die Nitrate der Esteroxycellulosen beim Lagern eine geringere Haltbarkeit als die Nitrate von normalen Cellulosen aufweisen. Ein Unterschied in der Stabilität der Nitrocellulosen wäre z. B. für die Industrie der Schießbaumwolle von Interesse. Durch frühere Versuche wurde festgestellt, daß reine Cellulosenitrate auch nach jahrelangem Stehen ihren Durchschnittspolymerisationsgrad nicht ändern[1]). Auch die Nitrate der Esteroxycellulosen der Gruppe A der Tab. 5 haben nach 4-monatigem Stehen im klimatisierten Raum die gleiche Kettenlänge wie vorher. Die Nitrate der Esteroxycellulosen sind also weit stabiler als die Esteroxycellulosen selbst.

Tabelle 9

Beständigkeit der Nitrate von Esteroxycellulose der Tab. 5

Nr.	Messung sofort nach Herstellung der Nitrate DP in Aceton	EZ	Messung nach 4-monatigem Lagern der Nitrate DP in Aceton	EZ
I	1550	2,4	1600	2,5
II	1700	3,7	1750	3,9
III	1400	4,4	1300	4,0
IV	740	3,1	690	2,8

[1]) Vgl. H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

Wir prüften endlich die Frage, ob die Nitrate der Esteroxycellulosen bei höherer Temperatur eine geringere Stabilität als die der normalen Cellulosen besitzen; dazu erhitzen wir eine Reihe dieser Produkte 14 Stunden lang bei 105° mit dem Ergebnis, daß die Fehlerstellen im Cellulosemolekül die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrocellulosen nicht vergrößern. Man kann daraus schließen, daß Schießbaumwolle aus fehlerhafter Cellulose ungefähr die gleiche Beständigkeit wie die aus normalen Cellulosen besitzt.

Tabelle 10

Abbau von Cellulosenitraten durch Erhitzen auf 105° während 14 Stunden

A Nitrate von Esteroxycellulosen mit Estergruppenzahlen von 2—4
B Nitrate von normalen Cellulosen ohne Estergruppenzahl

Produkt	Vor dem Erhitzen; DP der Nitrate in Aceton	Nach dem Erhitzen; DP der Nitrate in Aceton	Abbau in %
A	3100	1500	51
B	3400	1400	59
A	1700	1050	38
B	1800	1100	39
A	1150	880	24
B	1050	660	37
A	650	490	25
B	630	530	16
A	460	380	17
B	400	340	15

9. Über Acetate von Esteroxycellulosen (Tab. 11)

Die Cellulosenitrate ließen sich bisher noch nie zu polymeranalogen Cellulosen verseifen[1]), denn bei Einwirkung von Alkalien findet ein starker oxydativer Abbau der Cellulosekette statt[2]), der sogar zur Zerstörung des ganzen Cellulose-

[1]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

[2]) Die aus Nitrocellulosen gewonnenen Nitroseiden sind in allen Fällen stark abgebaute Cellulosen, da sich beim Abspalten der Nitrogruppe mit Ammoniumhydrosulfid oder ähnlichen Reagentien eine Spaltung der Cellulosekette nie vollständig vermeiden läßt. Vgl. H. Staudinger und Fr. Reinecke, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 280 (1939).

moleküls führen kann[1]). Es ist somit hier nicht möglich festzustellen, ob sich die Nitrate von normalen Cellulosen in polymeranaloge Cellulosen zurückverwandeln lassen, während die Nitrate von Esteroxycellulosen beim Verseifen durch Spaltung der Esterbrücken Cellulosen eines geringeren Polymerisationsgrades liefern müßten.

Durch frühere Arbeiten ist bekannt, daß Acetate von normalen Cellulosen durch Verseifen in polymeranaloge Cellulosen übergehen[2]). Wir versuchten deshalb die Darstellung von Acetaten der Esteroxycellulosen, da diese beim Verseifen Cellulosen von einem geringerem Polymerisationsgrad als dem der Acetate liefern sollten. Die Herstellung solcher Acetate stößt auf folgende Schwierigkeit: die Acetate der Fasercellulosen sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, wenn man diese durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin herstellt[3]). Ihren Durchschnittspolymerisationsgrad kann man also nicht direkt durch Viscositätsmessungen ermitteln. Die technische Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure bzw. Chlorzink wollten wir vermeiden, da dadurch die Estergruppen verseift werden können.

Die in Tab. 5, A beschriebenen Esteroxycellulosen sind Fasercellulosen, und aus diesen erhält man unlösliche Acetate, falls man diese mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Ein solch unlösliches Triacetat erhält man auch beim Produkt IV der Gruppe A vom Durchschnittspolymerisationsgrad 180. Dies ist auffallend, denn nach früheren Beobachtungen liefern mit Säuren abgebaute Cellulosen vom Polymerisationsgrad unter 400 lösliche Acetate. Ein Acetat aus einer Cellulose vom Polymerisationsgrad 180 hätte also löslich sein sollen. Die Gesamt-

[1]) O. Silberrad u. R. C. Farmer, J. chem. Soc. (London) **89**, 1759 (1906); W. Will, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 400 (1891); G. Lunge und E. Weintraub, Z. angew. Chem. **12**, 473 (1899).

[2]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937); vgl. in H. Staudinger, „Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose" Verlag Springer, Berlin 1930, Beitrag von H. Scholz, S. 483.

[3]) K. Hess u. N. Ljubitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1460 (1938); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

kettenlänge des Produktes IV ist aber höher, sein Durchschnittspolymerisationsgrad beträgt 740; durch diese Gesamtkettenlänge werden die physikalischen Eigenschaften, also auch die Löslichkeit des Produktes wie auch seines Acetates bestimmt.

Um lösliche Acetate von Esteroxycellulosen zu erhalten, benutzten wir Esteroxycellulosen mit einer hohen Estergruppenzahl (vgl. Spalte 1—3 der Tab. 11). Aus diesen wurden durch Behandeln mit 90%iger Phosphorsäure Esteroxycellulosen erhalten, die infolge der Quellung in lösliche Acetate übergeführt werden können. Allerdings ist die Estergruppenzahl durch diese Behandlung mit Phosphorsäure, wie schon im früheren Abschnitt nachgewiesen wurde (vgl. Abschnitt 6) durch teilweise Verseifung stark herabgesunken (vgl. Spalte 4, 5, 6). Die löslichen Acetate dieser Esteroxycellulosen, die durch Behandeln mit Pyridin–Essigsäureanhydrid[1]) bei 60° hergestellt wurden[2]), haben einen höheren Polymerisationsgrad als die Ausgangscellulosen, wenn man denselben in Schweizers Reagens bestimmt (vgl. Spalte 7 mit Spalte 4). Der Polymerisationsgrad dieser Acetate ist annähernd der gleiche wie der der Nitrate (vgl. Spalte 7 mit Spalte 5). Danach liegen hier lösliche Acetate von Esteroxycellulosen vor (vgl. Spalte 8). Wenn man diese Acetate der Esteroxycellulosen verseift, so gewinnt man Cellulosen von einem geringeren Polymerisationsgrad, als diese Acetate besitzen, und zwar ist derselbe annähernd der gleiche wie der der ursprünglichen Esteroxycellulosen in Schweizers Reagens (vgl. Spalte 9 mit Spalte 4). Es wird also in beiden Fällen der Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette ermittelt[3]).

Es liegt hier also eine Gruppe von Acetaten vor, die sich nicht zu polymeranalogen Cellulosen verseifen lassen, da die Estergruppen bei der Verseifung der Acetate gespalten werden.

---

[1]) Vor der Acetylierung der Cellulose muß durch öfteres Behandeln mit trockenem Pyridin das Wasser völlig verdrängt werden.

[2]) H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1611 (1935); H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

[3]) Der geringe Unterschied in den Polymerisationsgraden dieser normalen Cellulosen von Spalte 9 und Spalte 4 ist auf einen oxydativen Abbau während der Verseifung zurückzuführen.

Tabelle 11

Acetate von Esteroxycellulosen

	Vor dem Quellen			Nach dem Quellen in 90%-iger H_3PO_4					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Esteroxy-cellulose aus	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	EZ	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	EZ	DP d. Acetates in m-Kresol	EZ	DP d. in Schweizers Reagens verseiften Acetates
Baumwolle .	340	1750	4,1	310	630	1,0	460	0,48	270
Baumwolle .	950	3000	2,2	950	1200	0,26	1150	0,21	900
Ramie . . .	400	1700	3,3	410	700	0,71	640	0,56	350

Wenn von vorneherein solche Acetate von Estercellulosen beim Studium der polymeranalogen Umsetzung von Acetaten in Cellulosen vorgelegen hätten, so hätte sich der makromolekulare Bau der Cellulose an solchen Beispielen nicht aufklären lassen.

Bei der technischen Herstellung von Triacetaten aus Zellstoffen, die aus Esteroxycellulosen bestehen, werden möglicherweise die Estergruppen nicht vollständig gespalten, da diese ja gegen Säuren relativ unempfindlich sind (vgl. Abschnitt 6). Dies kann folgende wichtige Konsequenzen haben. Stellen wir technische Acetate aus 2 verschiedenen Ausgangsmaterialien her, z. B. aus Linters und Zellstoff, die nach Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens zufällig den gleichen Durchschnittspolymerisationsgrad besitzen, also die gleiche Länge von normalen Celluloseketten aufweisen, und acetylieren dieselben nach dem technischen Verfahren, dann können die so gewonnenen Acetate Unterschiede in der Kettenlänge aufweisen; deshalb kann die Viscosität ihrer Spinnlösungen verschieden sein. Denn das eine Ausgangsprodukt, Linters, besteht aus normalen Celluloseketten, die beim Acetylieren natürlich abgebaut werden, das andere Celluloseprodukt, Zellstoff, kann eine Esteroxycellulose sein, deren tatsächliche Kettenlänge weit höher ist als die Länge der normalen Cellulosekette, wie sie Polymerisationsgradbestimmungen in Schweizers Reagens aufweisen. Acetyliert man ein solches Produkt, so tritt eben-

falls Abbau ein, aber das daraus gewonnene Acetat ist das Acetat einer Esteroxycellulose; dieses kann trotz des Abbaus noch höherpolymer sein als das unter gleichen Bedingungen gewonnene Acetat der normalen Cellulose. Diese Frage, wie weit sich aus Esteroxycellulosen bei der technischen Acetylierung Acetate herstellen lassen, die noch unverseifte Estergruppen enthalten, soll noch weiter geprüft werden.

10. „Kondensationsnitrate" von mit Säuren abgebauten Cellulosen (Hydrocellulosen) (vgl. Tab. 12 und 13)

Baut man eine hochpolymere Baumwolle vom Polymerisationsgrad 2800, bei der zwischen der Cellulose und ihrem Nitrat nur eine geringe Kettenlängendifferenz besteht (Produkt 1 der Tab. 12) mit Säuren hydrolytisch ab, so besitzen die Spaltstücke vom Polymerisationsgrad 910 und 620 (vgl. Produkt 2 und 3 der Tab. 12) eine viel größere Kettenlängendifferenz als die Ausgangscellulose. Die stark abgebauten Produkte vom Durchschnittspolymerisationsgrad 165 und 155 (vgl. Produkt 4 und 5) liefern dagegen polymeranaloge Nitrate.

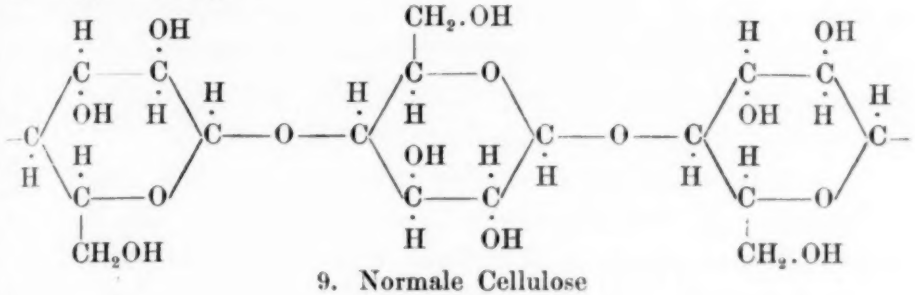
Tabelle 12

Die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Baumwolle

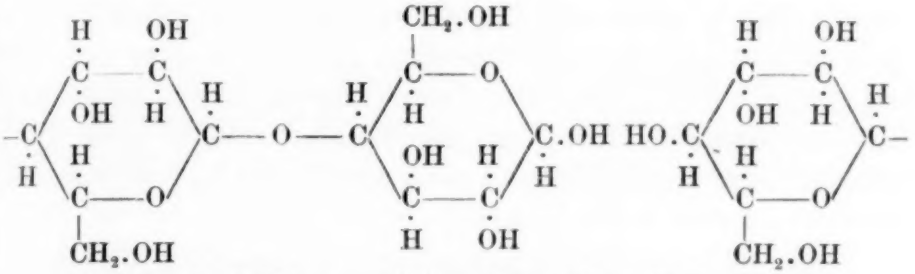
	Baumwolle vor und nach der Behandlung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %
	1. Ausgangsprodukt: gereinigte Baumwolle	2800	3100	+11
Abbau durch	2. 0,5%ige Schwefelsäure 10 Minuten bei 100°	910	1350	+48
Abbau durch	3. 0,5%ige Salzsäure 10 Minuten bei 100°	620	930	+50
Abbau durch	4. ln-Schwefelsäure 10 Tage bei 53°	165	165	0
Abbau durch	5. ln-Salzsäure 10 Tage bei 53°	155	150	−3

Die auffallende Kettenlängendifferenz der Produkte 2 bis 3 führen wir darauf zurück, daß die beim Spalten der hochmolekularen Cellulosen erhaltenen Bruchstücke mit ihren reaktionsfähigen Enden derart im Krystallit-

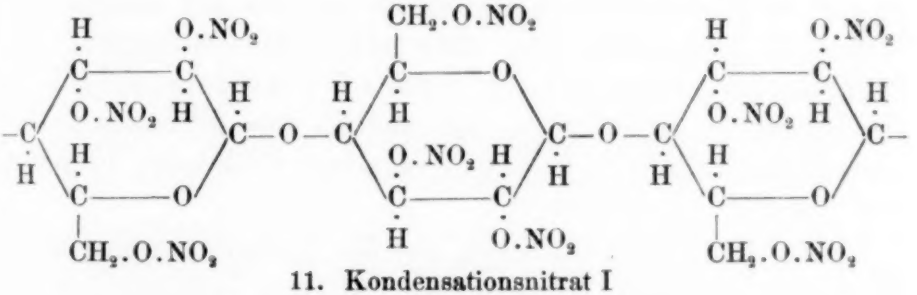
gefüge gelagert sind, daß bei Einwirkung des Nitriergemisches eine Acetalbildung zwischen der endständigen Aldehydgruppe des einen Spaltstückes und der endständigen Hydroxylgruppe des anderen erfolgt[1]) (vgl. Formel 9, 10, 11); dies bedeutet aber eine Molekülvergrößerung.



9. Normale Cellulose



10. Normale Cellulose nach dem Säureabbau (Hydrocellulose)



11. Kondensationsnitrat I

Eine derartige Molekülvergrößerung erfolgt nur bei hochmolekularen Produkten, bei denen die gittermäßige Anordnung der Fadenmoleküle durch die Einwirkung von Reagentien nicht gestört ist. Bei sehr stark abgebauten Cellulosen dagegen sind

[1]) Möglicherweise wird die Kondensation dadurch erleichtert, daß bei der Einwirkung von Säuren der Pyranring einer endständigen Gruppe hydrolytisch aufgespalten wird, so daß die Kondensation an diesem offenkettigen Glucoserest erfolgt (vgl. Formel 6, S. 189).

die Fadenmoleküle nicht mehr so regelmäßig angeordnet, da diese niedermolekularen Produkte leichter löslich als die höhermolekularen sind, und die Anordnung ihrer Moleküle daher leichter gestört wird. So kann eine Kondensation zwischen zwei Molekülen bei Einwirkung des Nitriergemisches nicht mehr erfolgen, darum geben Produkte 4 und 5 polymeranaloge Nitrate. Bei Zutreffen dieser Auffassung muß die Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosen und ihren Nitraten verschwinden, wenn durch Behandeln mit Phosphorsäure die gittermäßige Anordnung infolge von Quellung gestört wird.

Aus diesem Grund wurden drei hydrolytisch abgebaute Cellulosen (vgl. Tab. 13 Spalte 1), die eine erhebliche Kettenlängendifferenz zwischen Cellulosen und ihren Nitraten zeigen, durch Behandeln mit konz. Phosphorsäure 12 Stunden bei 0° vorgequollen[1]). Die so behandelten Cellulosen wurden dann durch Zusatz von Eiswasser verrührt und mit Wasser gut ausgewaschen. Diese drei Cellulosen ergaben dann annähernd polymeranaloge Nitrate, da die Fadenmoleküle nach dem Quellen nicht mehr orientiert sind (vgl. Spalte 4, 5 und 6 mit Spalte 1, 2 und 3 der Tab. 13).

Aus diesen mit Phosphorsäure behandelten Cellulosen lassen sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid–Pyridin bei 60° lösliche Acetate in gleicher Weise wie aus umgefällten Cellulosen gewinnen; auch diese sind wie die Nitrate den Cellulosen polymeranalog (vgl. Spalte 7 mit Spalte 4). Die so gewonnenen Acetate lassen sich endlich wie die Acetate der umgefällten Cellulosen zu polymeranalogen Cellulosen verseifen (vgl. Spalte 8 mit Spalte 7).

Man kann also in bezug auf ihr Verhalten gegen konz. Phosphorsäure zwei Gruppen von nativen Cellulosen unterscheiden. Die eine Gruppe sind die mit Oxydationsmitteln abgebauten Esteroxycellulosen; diese liefern auch nach dem Behandeln mit Phosphorsäure keine polymeranalogen Nitrate und ebenso mit Essigsäureanhydrid und Pyridin keine polymeranalogen Acetate. Die Acetate dieser Gruppe werden nicht zu polymeranalogen Cellulosen verseift.

[1]) Es wurde bei 0° gearbeitet, um einen Abbau der Cellulosen durch Phosphorsäure möglichst zu vermeiden.

Die zweite Gruppe von Cellulosen sind die mit Säuren abgebauten; diese liefern nach dem Behandeln mit Phosphorsäure polymeranaloge Nitrate und polymeranaloge Acetate. Die Acetate der Cellulosen dieser Gruppe lassen sich zu polymeranalogen Cellulosen verseifen.

Tabelle 13

Die Wirkung der Phosphorsäurequellung auf hydrolytisch abgebaute Fasercellulosen

Hydrolytisch abgebaute Baumwolle	Vor dem Quellen			Nach dem Quellen in 89 % H_3PO_4				
	1	2	3	4	5	6	7	8
	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	DP d. Cellulose in Schweizers Reagens	DP d. Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	DP der Acetate in m-Kresol	DP d. in Schweizers Reagens verseiften Acetates
Baumwolle, abgebaut mit verd. H_2SO_4	910	1350	+48	800	740	−7	840	800
Baumwolle, abgebaut mit verd. HCl	1000	1450	+45	920	900	−2	800	800
Baumwolle, abgebaut mit verd. HCl	720	1000	+39	680	730	+7	650	640

11. Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad der Cellulosen und der Festigkeit der Fasern.

In früheren Arbeiten[1]) wurde nachgewiesen, daß zwischen der Festigkeit der Fasern und dem Polymerisationsgrad der Cellulosen folgender Zusammenhang besteht: Cellulosen vom Durchschnittspolymerisationsgrad unter 200 vermögen keine festen Fasern aufzubauen. Steigt der Polymerisationsgrad von 200 auf 600, so nimmt die Festigkeit der Fasern sehr rasch

[1]) H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, Melliand Textilber. 18, 681 (1937); H. Staudinger u. Fr. Reinecke, Kunstseide u. Zellwolle 21, 280 (1939); H. Staudinger u. F. Reinecke, Melliand Textilber. 20, 109 (1939); H. Staudinger u. I. Jurisch, Z. f. Zellwolle, Kunstseide u. Seide 44, 375 (1939).

zu, um vom Polymerisationsgrad 600—900 nur langsam anzusteigen; endlich ist die Festigkeit der Fasern ziemlich die gleiche, ob der Polymerisationsgrad der Cellulose 900 oder 3000 ist. Dieser Zusammenhang wurde sowohl bei einer polymerhomologen Reihe von Cellulosen, die durch Säureabbau hergestellt war (Hydrocellulosen)[1], wie auch bei einer Reihe, die durch oxydativen Abbau gewonnen war[2], festgestellt. Danach ist die Reißfestigkeit wie auch die Bruchdehnung, vor allem aber die Knickbruchfestigkeit der Fasern sehr stark vom Polymerisationsgrad der Cellulose abhängig. Voraussetzung ist natürlich bei allen diesen Versuchen der gleiche Aufbau der

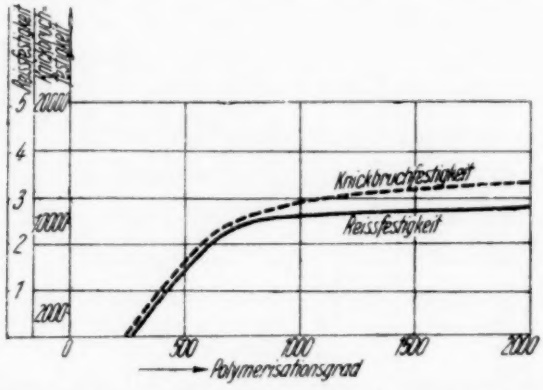


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Festigkeit

Fasern, der ja bei diesen durch topochemischen Abbau gewonnenen polymerhomologen Reihen gewährleistet ist. Dies wurde auch durch die röntgenographischen Versuche von Plötze und Person bewiesen[3]. Der Zusammenhang zwischen der Festigkeit und dem Polymerisationsgrad bei Fasern gleichen Baues kann durch die graphische Darstellung (Abb. 1) schematisch wiedergegeben werden.

Der Polymerisationsgrad dieser Fasern wurde bei allen bisherigen Untersuchungen durch Viscositätsmessungen in

[1] H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1565 (1937); H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, Melliand Textilber. **18**, 681 (1937).

[2] Vgl. H. Staudinger u. I. Jurisch, Ztschr. f. Zellwolle, Kunstseide u. Seide **44**, 375 (1939).

[3] E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. **27**, 693 (1939); Z. physikal. Chem. Abt. B **45**, 193 (1940).

Schweizers Reagens ermittelt. Es wurde im Vorstehenden nachgewiesen, daß der Polymerisationsgrad der normalen Celluloseketten in Schweizers Reagens von dem der Esteroxycellulosen, den man durch die Viscositätsmessungen der Nitrate feststellt, sehr stark abweichen kann. Es war die Frage, welche dieser Kettenlängen für die Festigkeit einer Faser bestimmend ist. Vergleicht man zwei Esteroxycellulosen, deren normale Celluloseketten Polymerisationsgrade von 150—190 besitzen mit hydrolytisch abgebauten Cellulosen (Hydrocellulosen) vom gleichen Polymerisationsgrad, so sieht man aus Tab. 14, daß letztere, die polymeranaloge Nitrate ergeben, Pulver darstellen; bei diesen sind die Fasereigenschaften durch den Abbau verloren gegangen. Bei Esteroxycellulosen sind dagegen die Fasereigenschaften noch vollkommen erhalten, trotzdem der Polymerisationsgrad der normalen Cellulosekette, wie er in Schweizers Reagens ermittelt wird, dieselbe Höhe hat wie der von Hydrocellulosen. Daraus geht hervor, daß die Fasereigenschaften von Esteroxycellulosen durch die Gesamtkettenlänge der Esteroxycellulosemoleküle bestimmt werden, daß sie also nicht von der Kettenlänge der normalen glucosidischen Bruchstücke in der Cellulosekette abhängen.

Tabelle 14

Vergleich der physikalischen Eigenschaften von normalen Cellulosen und Esteroxycellulosen, die durch starken Abbau erhalten wurden

Behandelte Fasern	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	Aussehen
Baumwolle, in Salzsäure abgebaut	155	150	−3	Pulver
Baumwolle, in Schwefelsäure abgebaut	165	165	0	„
Baumwolle, in Bisulfat abgebaut	190	175	−8	„
Baumwolle, in verdünnter saurer Bichromatlösung abgebaut	150	700	+370	Faser
Lanusa-Zellwolle, in verdünnter saurer Bichromatlösung abgebaut	190	750	+290	„

Um diese Frage genauer zu prüfen, wurden die Festigkeitseigenschaften einer größeren Reihe von Esteroxycellulosen mit einer großen Kettenlängendifferenz, also einer hohen Estergruppenzahl, genauer untersucht (Tab. 15 u. 16). Dazu wurde die Reißfestigkeit mit dem Apparat von Schopper, die Knickbruchfestigkeit mit der Apparatur von Franz und Henning[1]) geprüft. Nach den Tab. 15 und 16 besitzen Esteroxycellulosen, die einen Durchschnittspolymerisationsgrad der normalen glucosidischen Cellulosekette — nach Viskositätsbestimmungen in Schweizers Reagens — unter 250 haben (vgl. Produkt 5, 6, 7), noch brauchbare Fasereigenschaften. Dagegen zerfallen mit Säuren abgebaute Fasercellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad zu Pulver[2]). Die Ergebnisse der Tab. 15 und 16 bestätigen also die obige Feststellung, daß die Festigkeit der Fasern eine Funktion der Gesamtkettenlänge der Cellulosenmoleküle ist; natürlich nur unter der Voraussetzung, daß die Fadenmoleküle in den Fasern gleich gelagert sind.

Zur Beurteilung der Fasereigenschaften bei Esteroxycellulosen ist also die Bestimmung des Polymerisationsgrades ihrer Nitrate in Aceton maßgebend und nicht diejenige in Schweizers Reagens. Das zeigt sich auch aus den graphi-

Tabelle 15

Festigkeitsmessungen von Esteroxycellulosen aus Baumwolle I. Herstellung durch Behandeln mit verd. Bichromat-Schwefelsäurelösung; Titer: 1,6 den

Nr.	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	Reißfestigkeit in g/den		Bruchdehnung in %		Knickbruchfestigkeit
				trocken	naß	trocken	naß	
1	1000	3100	2,1	3,0	3,0	11,0	15,4	13700
2	840	2700	2,2	3,1	2,9	10,9	10,8	13400
3	480	1800	2,7	2,8	2,4	10,4	8,0	6700
4	460	1550	2,4	2,6	2,0	8,6	10,0	6900
5	240	870	2,6	1,6	1,4	6,8	8,2	250
6	180	740	3,1	1,4	1,0	5,4	10,2	200
7	165	550	2,3	1,0	—	4,8	—	12

[1]) E. Franz u. H. J. Henning, Melliand Textilber. **17**, 121 (1936).

[2]) H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1565 (1937); H. Staudinger u. F. Reinecke, Melliand Textilber. **20**, 109 (1939); H. Staudinger u. I. Jurisch, Melliand Textilber. **20**, 693 (1939).

Tabelle 16

Festigkeitsmessungen von Esteroxycellulosen aus Baumwolle II. Herstellung durch Behandeln mit verd. Bichromat-Oxalsäurelösung; Titer: 1,6 den

Nr.	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	EZ	Reißfestigkeit in g/den		Bruchdehnung in %		Knickbruchfestigkeit
				trocken	naß	trocken	naß	
1	1200	3000	1,5	2,9	3,1	11,8	12,6	15000
2	980	3000	2,1	2 8	3,2	10,4	12,2	17000
3	360	1700	3,7	2,2	2,1	9,4	10,8	3700
4	260	1400	4,4	2,0	1,8	7,1	7,1	1200
5	260	1150	3,4	2,1	1,4	7,3	4,7	1000
6	190	650	2,4	1,0	1,0	4,5	3,3	190
7	130	460	2,5	0,7	1,0	2,9	7,4	33

schen Darstellungen (Abb. 2 und 3), in denen Reißfestigkeit und Bruchdehnung gegenüber dem Polymerisationsgrad der normalgebauten Cellulosekette und den Gesamtcellulosekette graphisch aufgetragen ist. Man ersieht aus dem Kurvenverlauf, daß der in der graphischen Darstellung 1 aufgefundene Zusammenhang auch hier nur gilt, wenn man die Gesamtkettenlänge zu den Festigkeitseigenschaften in Beziehung setzt.

Die Festigkeit von Fasern aus Esteroxycellulosen ist also annähernd gleich der von Fasern aus normalen Celluloseketten gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades. Dagegen ist die Haltbarkeit der beiden Fasern sehr verschieden; denn die Ketten der Esteroxycellulosen sind sehr viel unbeständiger als die der normalen Cellulose. Wie die Esteroxycellulosen durch Verseifen in normale Cellulosen verwandelt werden, so geht diese Umwandlung auch beim Waschen von esteroxycellulosehaltigem Gewebe vor sich; die Fasern aus den durch Verseifen der Esteroxycellulosen gebildeten normalen Cellulose haben eine viel geringere Festigkeit als die ursprünglichen Fasern vor dem Waschen. Deshalb sind die Gewebe aus Esteroxycellulosen beim Waschen viel weniger haltbar als Gewebe aus normalen Cellulosen gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades. Manche Bleichschäden von Geweben werden so durch die Bildung von Esteroxycellulosen ihre Erklärung finden.

Um dies nachzuweisen, haben wir eine Reihe von Esteroxycellulosefasern mit hoher Estergruppenzahl, also mit hoher

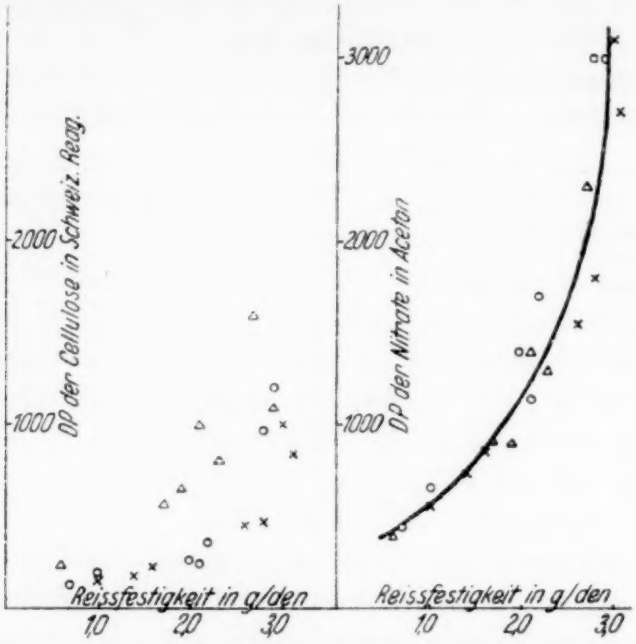


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Trocken-Reißfestigkeit bei Esteroxycellulosen

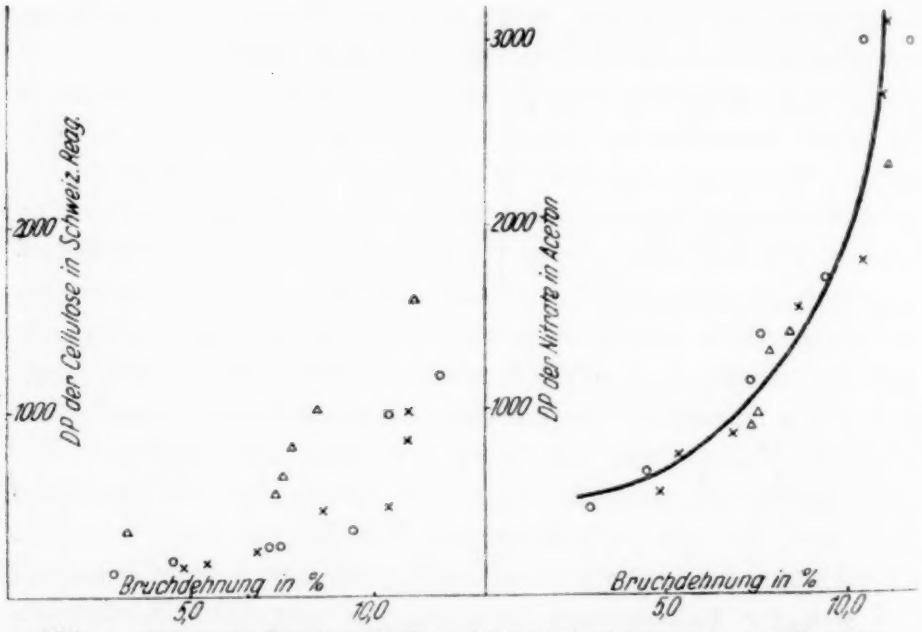


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Trocken-Bruchdehnung bei Esteroxycellulosen

Zeichenerklärungen für Abb. 2 und 3:

× = Esteroxycellulosen mit verdünnter Bichromat-Schwefelsäure hergestellt; Kettenlängendifferenz 200—300% (Tab. 17)

○ = Esteroxycellulosen mit verdünnter Bichromat-Oxalsäure hergestellt; Kettenlängendifferenz 200—400% (Tab. 18)

△ = oxydativ-alkalisch abgebaute Cellulosen; Kettenlängendifferenz 20—50%.

Kettenlängendifferenz, mit heißer Natronlauge behandelt und so die Esteroxycellulosen in normale Cellulosen übergeführt. Die Festigkeit der Fasern, die sich aus den so entstandenen normalen Cellulosen aufbauen, ist nach dem Verseifen viel geringer als die Festigkeit der Ausgangsfasern aus den Esteroxycellulosen (vgl. Tab. 17). Trotz gleichen Polymerisationsgrades in Schweizers Reagens ist die Festigkeit beider Fasern sehr verschieden. Und zwar ist die Festigkeit der Fasern aus normalen Cellulosen (Gruppe B) ungefähr dieselbe wie die aus Fasern von Hydrocellulosen vom gleichen Polymerisationsgrad.

Tabelle 17

Vergleich der Festigkeitswerte von Esteroxycellulosen (A) und der entsprechenden, durch Verseifen in heißer Natronlauge erhaltenen normalen Cellulosen (B)

Bezeichnung	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP der Nitrate in Aceton	Kettenlängendifferenz in %	Reißfestigkeit in g/den		Bruchdehnung in %		Knickbruchfestigkeit
				trocken	naß	trocken	naß	
A	460	1550	+240	2,6	2,0	8,6	10,0	6900
B	420	480	+ 14	1,1	0,6	8,2	6,6	340
A	360	1700	+370	2,2	2,1	9,4	10,8	3700
B	320	390	+ 22	0,8	0,6	3,4	7,1	350
A	260	1400	+440	2,0	1,8	7,1	7,1	1200
B	270	300	+ 11	0,7	0,25	3,7	6,9	60
A	180	740	+310	1,4	1,0	5,4	10,2	200
B	185	195	+ 5	wegen zu großer Brüchigkeit nicht meßbar				

Bei der anderen Gruppe von Cellulosen, die „Kondensationsnitrate“ liefern, liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie bei den Esteroxycellulosen. In diesem Fall kommt die Kettenlängendifferenz dadurch zustande, daß bei der Nitrierung eine Kondensation von kürzeren Celluloseketten zu längeren eintritt; deshalb hängt die Festigkeit dieser Fasern von dem Polymerisationsgrad der ursprünglichen normalen Cellulosekette ab, der in Schweizers Reagens bestimmt wird; sie steht mit dem Polymerisationsgrad der Kondensationsnitrate in keiner Beziehung.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Bei den zwei Gruppen von Cellulosen, deren Nitrate einen

höheren Polymerisationsgrad wie die Cellulosen selbst besitzen, muß bei der Beurteilung der Zusammenhänge zwischen Festigkeit und Polymerisationsgrad verschieden vorgegangen werden. Bei der ersten Gruppe, den Esteroxycellulosen, ist der Polymerisationsgrad der Nitrate zu ermitteln, da dieser die Gesamtkettenlänge der Fadenmoleküle wiedergibt, die die Festigkeit bedingt. Dagegen ist hier die Bestimmung des Polymerisationsgrades der Cellulosen durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens zur Beurteilung der Festigkeitseigenschaften nicht brauchbar; wohl vermittelt dieser Wert einen Einblick in die Haltbarkeit der Fasern beim Waschen.

Gerade umgekehrt ist es bei der zweiten Gruppe von Cellulosen, welche Kondensationsnitrate liefert; hier ist der Polymerisationsgrad der Nitrate nicht zur Beurteilung der Festigkeitseigenschaften heranzuziehen, d. h. es genügt zur Beurteilung der Festigkeitseigenschaften die Viscositätsmessung in Schweizers Reagens.

12. Über die Kettenlängendifferenz bei Zellstoffen und Kunstfasern (Tab. 18 und 19)

Die technischen Cellulosen, die Kunstfasern und Zellstoffe, sind polymolekular, und es ist für die Technik wichtig, den Verteilungsgrad in den einzelnen technischen Produkten kennen zu lernen[1]). Denn eine Beimischung von niedermolekularen Anteilen vom Polymerisationsgrad 200 wirkt sich schädigend auf die Festigkeitseigenschaften dieser Produkte aus. Da die Cellulosen sich nur schwer fraktionieren lassen, ist man dazu übergegangen, diese durch Nitrieren mit einem Gemisch von Salpetersäure–Phosphorsäure in Nitrate zu verwandeln, und dieses Gemisch von Nitraten durch fraktioniertes Lösen oder Fällen zu trennen[2]). Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, daß sich in vielen Fällen das cellulosehaltige Material nicht in

[1]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926); H. Staudinger, Zellstoff-Faser **33**, 162 (1936).

[2]) H. Rath u. H. Dolmetsch, Klepzigs Textilzeitschrift **41**, 475 (1938); W. Schieber, Papierfabrikant **37**, 245 (1939); W. Schieber, Z. angew. Chem. **52**, 561 (1939); H. Dolmetsch u. Fr. Reinecke, Zellwolle dtsch. Kunstseiden-Ztg. **5**, 219, 299 (1939).

polymeranaloge Nitrate verwandeln läßt, sondern daß zwischen den Nitraten und den Cellulosen eine Kettenlängendifferenz besteht. Bei technischen Produkten wie Zellstoffen und Zellwollen ist diese vollständig unübersichtlich. Die folgende Tab. 18 gibt einige Beispiele über die Höhe der Kettenlängendifferenzen von Zellstoffen, die aus verschiedenen Rohstoffen

Tabelle 18

Kettenlängendifferenz verschiedener Zellstoffe

	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %
A. *Fichtenzellstoffe*			
1. Papierzellstoff gebleicht (Sulfit)	590	1150	95
2. Zellstoff (Sulfit)	660	1300	97
3. Nitrierzellstoff (Sulfit)	690	1100	59
4. Zellstoff, gut acetylierbar (Sulfit)	720	1150	60
5. Kunstseidenzellstoff gebleicht (Sulfit)	890	1500	68
6. Kunstseidenstoff	1150	2400	109
B. *Fichtenzellstoffe, veredelt*			
7. Edelzellstoff	810	1000	25
8. Amerikanischer Edelzellstoff	950	1000	5
9. Spezial-Kunstseidenzellstoff	1200	1400	17
10. Edelzellstoff (Sulfit)	1460	1650	13
C. *Fichtenzellstoff, spezialveredelt*			
11. Edelkrepp	720	1950	170
D. *Buchen- und andere Zellstoffe*			
12. Kunstseidenzellstoff aus Buche	710	990	39
13. Strohzellstoff, gebleicht	810	1550	91
14. Buchenzellstoff, gebleicht	840	1400	67
15. Kiefernzellstoff, gebleicht (Natron)	1050	1500	43
16. Japanischer Zellstoff	2200	2900	32

und nach verschiedenen Verfahren hergestellt sind. Bei diesen Produkten besteht zum Teil eine erhebliche Kettenlängendifferenz zwischen den Nitraten und den Cellulosen. Möglicher-

weise beruht diese Differenz auf Estergruppen, die beim Bleichen in die Celluloseketten hineinoxydiert sind. Dafür spricht, daß Edelzellstoffe eine geringere Kettenlängendifferenz als die gewöhnlichen besitzen; durch Behandeln mit Natronlauge sind in diesen die Estergruppen gespalten worden.

Noch unübersichtlicher sind die Kettenlängendifferenzen bei Zellwollen und Kunstseiden. Die Viscose- und Kupferfasern zeigen eine Kettenlängendifferenz zwischen den Cellulosen und ihren Nitraten, die zum Teil erheblich ist (Tab. 19). Man sollte erwarten, daß infolge des Lösens zum Verspinnen im alkalischen Medium Estergruppen, die im Ausgangsmaterial, also bei Zellstoffen, vorhanden sind, gespalten werden, und daß so diese Kunstfasern keine Kettenlängendifferenz aufweisen. Möglicherweise beruhen Kettenlängendifferenzen hier darauf, daß die Nitrate Kondensationsnitrate sind. In diesem Falle würde der Durchschnittspolymerisationsgrad der Nitrate kein Urteil über die Festigkeit der Produkte zulassen, sondern für die Beurteilung der Kettenlängen wäre der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulosen in Schweizers Reagens maßgebend.

Tabelle 19

Kettenlängendifferenzen von verschiedenen Zellwollen und Kunstseiden

A. Viscosezellwollen und Kunstseiden

	DP der Cellulose in Schweizers Reagens	DP des Nitrates in Aceton	Kettenlängendifferenz in %
Zellwolle 1	250	260	4
„ 2	260	360	38
„ 3	315	330	5
„ 4	340	430	26
„ 5	400	600	50
„ 6	510	640	25
„ 7	510	760	49
„ 8	750	960	28
„ 9	830	810	2
Kunstseide 1	330	350	6
„ 2	260	345	33
„ 3	500	750	50
B. Kupferzellwollen und -Kunstseiden			
Zellwolle 1	340	510	50
„ 2	440	560	27
„ 3	550	600	9
Kunstseide 1	460	510	11
„ 2	440	600	36

Da die Festigkeit der Fasern gerade zwischen Polymerisationsgraden von 200—500 sich stark mit dem Polymerisationsgrad verändert, so ist es für die Beurteilung einer Faser wichtig zu wissen, ob der Durchschnittspolymerisationsgrad der Cellulose in Schweizers Reagens oder der der Nitrate in Aceton dafür maßgebend ist. Dazu muß eine Methode ausgearbeitet werden, die erlaubt, die Nitrate der Esteroxycellulosen von den Kondensationsnitraten rasch und sicher zu unterscheiden. Erst dann werden sich bei technischen Kunstfasern genauere Zusammenhänge zwischen Durchschnittspolymerisationsgraden und Festigkeitseigenschaften auffinden lassen. Die weitere wissenschaftliche Durchforschung der Cellulose ist deshalb für die Technik bedeutungsvoll. Sie steht — vom Standpunkt der makromolekularen Chemie aus gesehen — in den ersten Anfängen.

Bei dieser Arbeit wurden wir von der Forschungsgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und dem Reichsforschungsrat unterstützt, denen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung (Leiter: Prof. Dr. Th. Wagner-Jauregg) des Forschungsinstituts für Chemotherapie zu Frankfurt a. M. (Direktor: Geh. Med.-Rat Prof. Dr. R. Otto)

Die Darstellung höherer Alkylrhodanide

Von **Theodor Wagner-Jauregg, Herbert Arnold** und **Hermann Hippchen**

(Eingegangen am 28. März 1940)

Die Feststellung von R. Kudicke[1]) und Th. Wagner-Jauregg[2]), daß die Behandlung Lepra-infizierter Mäuse und Ratten mit Oleylrhodanid oder Chaulmoogrylrhodanid eine deutliche Verzögerung des Krankheitsablaufes bewirkt, veranlaßte uns, noch weitere Thiocyanwasserstoffsäureester von ähnlicher Molekulargröße darzustellen, um sie der chemotherapeutischen Prüfung zugänglich zu machen.

In der Literatur waren bereits die normalen aliphatischen Rhodanide bis zu einem Gehalt von 13 C-Atomen im Alkylrest[3]) sowie das Cetylrhodanid[4]) beschrieben. Etliche davon werden in den angelsächsischen Ländern zur Schädlingsbekämpfung, besonders gegen Weichkörperinsekten wie Blattläuse, Fliegen, die rote Spinne usw. angewandt[5]). Tab. I gibt

---

[1]) R. Kudicke, Med. Welt **14**, 30 (1940).

[2]) Th. Wagner-Jauregg, Arbeiten aus dem staatl. Institut f. experim. Therapie usw. zu Frankfurt a. M., Heft **39** (1940).

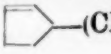
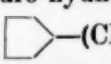
[3]) P. Allen, J. Amer. chem. Soc. **57**, 198 (1935).

[4]) J. Amer. chem. Soc. **23**, 291 (1901).

[5]) Amerikan. Patent 1963100 vom 29. XII. 1932; Brit. Patent 431064; J. econ. Entomol. **28**, 153 (1935); Ind. Engng. Chem. **27**, 1342 (1935).

eine Zusammenstellung der Siedepunkte und Brechungsindices einiger von uns hergestellter höhermolekularer aliphatischer und alicyclischer, gesättigter und ungesättigter Rhodanwasserstoffsäureester:

Tabelle I

Substanz	Summenformel	Sdp.	Brechungsindex
Undecylrhodanid, $CH_3(CH_2)_{10}.SCN$	$C_{11}H_{23}SCN$	140—150° 0,1 mm	$n_D^{20,5} = 1,4661$
Cetylrhodanid, $CH_3(CH_2)_{15}.SCN$	$C_{16}H_{33}SCN$	190—195° 0,2 mm	$n_D^{20} = 1,4690$
Hydnocarpylrhodanid,  $-(CH_2)_{11}.SCN$	$C_{16}H_{29}SCN$	190—210° 0,5 mm	$n_D^{21} = 1,4840$
Dihydro-hydnocarpylrhodanid,  $-(CH_2)_{11}.SCN$	$C_{16}H_{31}SCN$	205—215° 0,3 mm	$n_D = 1,4815$
Oleylrhodanid, $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_8.SCN$ (cis)	$C_{18}H_{35}SCN$	205—210° 0,1 mm	$n_D^{20} = 1,4811$
Elaïdylrhodanid, $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_8.SCN$ (trans)	$C_{18}H_{35}SCN$	198—199° 0,1 mm	$n_D^{22} = 1,4749$
Linolylrhodanid, $CH_3(CH_2)_4CH{=}CH.CH_2.CH{=}CH(CH_2)_8SCN$	$C_{18}H_{33}SCN$	202° 0,15 mm	$n_D^{18,5} = 1,4931$

Die Darstellung erfolgte im allgemeinen durch Umsetzung der entsprechenden Alkylhalogenide mit einem Überschuß von Natriumrhodanid ($NaSCN + 2H_2O$) in Äthylalkohol in der Wärme. Gewöhnlich ließen wir das Alkylbromid zu der kochenden äthylalkoholischen Lösung des anorganischen Rhodanides langsam zutropfen. Das allmähliche Zugeben des Halogenides ist zur Vermeidung von Nebenreaktionen von Bedeutung. In einigen Fällen wurde die Umsetzung durch Erhitzen im Autoklaven zu Ende geführt.

Die in Tab. I angeführten Alkylrhodanide stellten nach der Destillation im Hochvakuum farblose Öle von schwachem Geruch, etwas an Blausäure erinnernd, dar. Während die

niedrigen Alkylrhodanide bei längerem Erhitzen auf 150–200° eine Umlagerung in die isomeren Senföle erleiden, scheint das bei den höheren Gliedern nicht der Fall zu sein; offenbar sind die schwereren Alkylreste für die Wanderung vom Schwefel- zum Stickstoffatom zu unbeweglich. Aus einem mehrmals bei über 200° destillierten Präparat von Oleylrhodanid konnten wir bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure nur Oleylmercaptan, dagegen kein Oleylamin isolieren. Für die Abwesenheit von Senföl sprach auch die Probe von W. E. Kemp[1]: das alkoholisch-alkalische Hydrolysat des Oleylrhodanides gab beim Versetzen mit alkalischer Pikrinsäurelösung erst nach dem Erwärmen eine Rotfärbung. Das Dihydrohydnocarpylrhodanid verhielt sich in gleicher Weise.

Zu Vergleichszwecken versuchten wir das Oleylsenföl, durch Einwirkung von 1 Mol Oleinamin auf 1 Mol Schwefelkohlenstoff in siedendem Alkohol herzustellen[2]. Es entstand dabei aber der Dioleinthioharnstoff (Schmp. 67—69°)[3], das Produkt der Umsetzung von 2 Mol Amin mit 1 Mol CS_2.

An Hand der Umsetzung des Oleylbromides mit Natriumrhodanid untersuchten wir auch den Einfluß verschiedener Reaktionsbedingungen. Das reinste Oleylrhodanid wird erhalten, wenn man zu einer kochenden Lösung von überschüssigem krystallisiertem Natriumrhodanid in Aceton das Alkylbromid zutropfen läßt und die Reaktion durch Erhitzen unter Druck auf 80° zu Ende führt. Arbeitet man in siedendem Alkohol, dann enthält das gebildete Oleylrhodanid 1% zu wenig Schwefel, trotzdem es halogenfrei ist, auch bei sorgfältigster Fraktionierung. Wurde im Autoklaven (Kupfer) mit Alkohol auf 100° erhitzt, so besaß das Reaktionsprodukt in den meisten Fällen einen intensiven Geruch nach gerösteten Zwiebeln. Die Reaktion mit Nitroprussidnatrium zeigte die Anwesenheit eines Mercaptanes an: offenbar wird in alkoholischer Lösung bei 100° aus einem Teil des Oleylrhodanides hydrolytisch (bzw. reduktiv) Oleylhydrosulfid

---

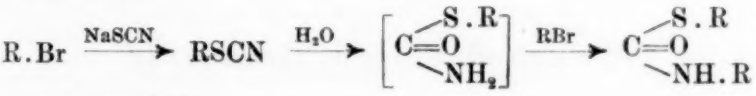
[1]) C. **1940**, I, 1083.

[2]) Nach dieser Methode gewann G. S. Turpin, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2490 (1888), das Septdecylsenföl.

[3]) Der Dielaïdinthioharnstoff schmilzt bei 73° [F. Krafft u. F. Tritschler, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3584 (1900)].

abgespalten. Bei den übrigen von uns in alkoholischer Lösung bei 100° dargestellten Rhodaniden, z. B. dem Chaulmoogrylrhodanid konnten wir das Auftreten des Zwiebelgeruches nicht beobachten. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150° bei der Einwirkung von Oleylbromid auf Natriumrhodanid in Äthylalkohol lieferte ein arg stinkendes, dunkelgefärbtes Destillat. Die Umsetzung zwischen Oleinbromid und Silberrhodanid in trockenem Aceton war erst bei 140° vollständig; auch in diesem Fall ergab die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kein reines Produkt, sondern ein bräunlich gefärbtes Öl von sehr scharfem Geruch.

Für das Auftreten von Nebenreaktionen bei der Darstellung von Alkylrhodaniden fanden wir ein besonders deutliches Beispiel in der Umsetzung von Cinnamylbromid und krystallisiertem Natriumrhodanid ($NaSCN + 2\,H_2O$). Wurde das Alkylhalogenid zur siedenden alkoholischen Lösung des anorganischen Rhodanides allmählich zugetropft, dann bildete sich vorwiegend Cinnamylrhodanid. Erhitzte man dagegen ein Gemisch von Cinnamylbromid und $NaSCN + 2\,H_2O$ in Äthylalkohol am Rückfluß, dann trat als Hauptreaktionsprodukt ein schön krystallisierter Körper vom Schmp. 111—112° auf. Seiner Summenformel entsprechend dürfte er nach folgender Gleichung über den Thiocarbamidsäure-S-cinnamylester (S-Cinnamyl-thiourethan) (I)[1]) entstanden sein:



$R = C_6H_5CH=CHCH_2-$ I II

Zur Prüfung dieser Annahme erhitzten wir 1 Mol Cinnamylrhodanid mit 1 Mol Cinnamylbromid in wäßrigem Alkohol und erhielten die gleiche krystallisierte Substanz. Ihre Bildungsweise und Eigenschaften sprechen dafür, daß sie die Konsti-

[1]) Zur Bildung dieser Körper aus Rhodanwasserstoffsäure und Alkoholen in Gegenwart von Mineralsäuren vgl. M. Battegay und R. Krebs, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 919 (1938). Vgl. ferner A. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1735 (1916); A. Pinner, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1083 (1881); Blankenhorn, J. prakt. Chem. [2] **16**, 372 (1877).

tution eines N-Cinnamylthiocarbamidsäure-S-cinnamylesters (II) besitzt.

Bei der Darstellung des Cholesterylrhodanides (Schmelzpunkt 128—129°) aus Cholesterylbromid und Natriumrhodanid in siedendem Alkohol entstand als Nebenprodukt in beträchtlicher Menge der Äthyläther des Cholesterins. Auch bei der Umsetzung des Elaïdylbromides mit $NaSCN + 2\,H_2O$ in alkoholischer Lösung bei 80° machte sich die Ätherbildung als Nebenreaktion bemerkbar.

Beschreibung der Versuche

Oleinbromid (Oleylbromid)

Dessen Darstellung erfolgte aus Oleinalkohol und PBr_3 in Toluol in Anlehnung an die von R. H. Vandyke und R. Adams[1]) für das Chaulmoogrylbromid gegebene Vorschrift. Das Rohprodukt filtrierten wir vor der Destillation in petrolätherischer Lösung durch eine Säule von wasserfreiem Aluminiumoxyd (Merck). Man erhält einige Gramm weniger rohes Bromid ($Sdp._{0,15} = 175—200°$, $n_D^{21} = 1{,}478$) als g Oleinalkohol angesetzt wurden. Bei nochmaliger Destillation besaß die Hauptmenge des Oleinbromides die Konstanten: $Sdp._{0,08} = 195—205°$; $n_D^{18,5} = 1{,}4774$.

Die Darstellung des Oleinbromides kann mit guter Ausbeute (80%) auch durch Umsetzung von Oleinalkohol mit trockenem Bromwasserstoff bei 100—140° erfolgen[2]).

Oleinrhodanid (Oleylrhodanid)

75 g $NaSCN + 2\,H_2O$ wurden mit 300 ccm Aceton auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dazu ließ man eine Mischung von 54 g Oleinbromid ($Sdp._{0,2} = 192°$; $n_D^{18,5} = 1{,}4767$) in 200 ccm Aceton langsam zutropfen. Nach 8-stündigem Kochen wurde noch 20 Stunden lang im Autoklaven auf 80° erhitzt. Einengen, mit Äther aufnehmen, Ätherlösung mit Wasser waschen, über Na_2SO_4 trocknen und im Hochvakuum destillieren. Destillat in Benzol aufnehmen, durch Al_2O_3-Rohr filtrieren und nochmals destillieren.

---

[1]) J. Amer. Chem. Soc. 48, 2394 (1926).

[2]) C. 1930, I, 2541; 1939, II, 65.

Fraktion	Sdp. 0,1 mm	n_D^{20}	Ausbeute	Gef. S	Ber. S ($C_{19}H_{35}NS = 309{,}3$)
I	190—200°	1,4784	8 g		
II	200—205°	1,4789	20 g	9,92%	
III	205—210°	1,4811	6 g	10,09, 10,04%	10,36%
IV	210—220°	1,4876	3 g		

Eine kleine Probe der II. Fraktion wurde mit n/2-alkohol. KOH gekocht. Die Lösung gab darnach eine stark positive Nitroprussidnatriumreaktion und, nach dem Ansäuern mit Silbernitrat, einen käsigen Niederschlag von AgCN.

Elaïdylbromid: Zu 35 g Elaïdylalkohol[1]) werden bis zur Sättigung trockener Bromwasserstoff bei 140° eingeleitet[2]). Man nimmt mit Äther auf, trocknet über $CaCl_2$ und destilliert im Hochvakuum. Ausbeute: 33 g. $Sdp._{0,1} = 164—172°$.

Elaïdylrhodanid: Ansatz: 28 g $NaSCN \times 2\,H_2O$ + 500 ccm Aceton; 38 g Elaïdylbromid + 50 ccm Aceton. Sonst wie bei der Darstellung des Oleylrhodanides angegeben. 2-mal im Hochvakuum destilliert.

Fraktion	Sdp.	n_D^{22}	Ausbeute	Gef. S	Ber. S ($C_{19}H_{35}NS = 309{,}3$)
I	198—200°, 0,3 mm	1,4737	4 g		
II	198—199°, 0,1 mm	1,4749	13 g	10,28; 10,00%	10,36%
III	199—201—204°, 0,1 mm	1,4754	7 g		

Linolylbromid: Darstellung aus Linolylalkohol[3]) mit PBr_3 in Petroläther unter Zusatz von wenig Pyridin[4]). Aus 80 g Alkohol erhielten wir nach 3-maliger Hochvakuumdestillation 40 g Linolylbromid vom $Sdp._{0,1} = 180—182°$; $n_D^{23} = 1{,}4920$.

---

[1]) Darstellung aus Elaïdinsäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium und Butylalkohol entsprechend den Angaben von Reid, Org. Syntheses **15**, 51 (1935).

[2]) C. **1930**, I, 2541; **1939**, II, 65.

[3]) Den Linolylalkohol gewannen wir durch Reduktion des Methylesters der Leinölsäure mit Butanol und Natrium nach Turpeinen [J. Amer. chem. Soc. **60**, 56 (1938)] und Kass [ebenda **61**, 482 (1939)].

[4]) Vgl. dazu Th. Wagner-Jauregg u. H. Arnold, Liebigs Ann. Chem. **529**, 279 (1937).

Linolylrhodanid: Aus 38 g Linolylbromid und 30 g $NaSCN \times 2H_2O$ in 600 ccm siedendem Alkohol wurden nach 2-maliger Hochvakuumdestillation 24 g Linolylrhodanid vom Sdp. 200—210°/0,3 mm erhalten. Die nochmalige Destillation ergab die drei Fraktionen:

	$Sdp._{0,15}$	$n_D^{18,5}$
4 g	bis 202°	1,4920
12 g	202°	1,4931
5 g	202—210°	1,4982

Hydnocarpylrhodanid: 15 g Hydnocarpylbromid[1]) in 100 ccm 99%-igem Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 10,6 g krystallisiertem Natriumrhodanid in 100 ccm Alkohol (99%-ig) vermischt und 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 12 g. $Sdp._{0,5}$ = 190—210° n_D^{21} = 1,4840.

$C_{17}H_{29}NS$ (279,3) Ber. S 11,48 Gef. S 11,84, 11,80

Dihydrohydnocarpylrhodanid: Darstellung aus 20 g Dihydrohydnocarpylbromid und 45 g $NaSCN \times 2H_2O$ in 70 ccm Alkohol, 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. $Sdp._{0,3}$ = 205 bis 215°; n_D = 1,4815.

$C_{17}H_{31}NS$ (281,3)	Ber.	C 72,52	H 11,11
	Gef.	„ 72,88, 72,98	„ 10,95, 11,13

Cholesterylrhodanid: 17 g Cholesterylbromid und 105 g Natriumrhodanid wurden in 800 ccm 99%-igem Alkohol 50 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen i. V. über P_2O_5 bei 78° den Schmp. 129—130°. Ausbeute: 7 g Cholesterylrhodanid.

$C_{28}H_{45}SN$ (427,4) Ber. S 7,49 Gef. S 7,67

---

[1]) R. H. van Dyke u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 48, 2398 (1926); W. M. Stanley u. R. Adams, ebenda 51, 1517 (1929). Das Hydnocarpylbromid, welches wir nach dieser Methode (Einwirkung von PBr_3 auf Hydnocarpylalkohol in Toluol) erhielten, war optisch fast inaktiv ($[\alpha]_D = +3°$). Ein etwas weniger racemisiertes Produkt ($[\alpha]_D = +22°$, in $CHCl_3$) ergab die Umsetzung von Hydnocarpylalkohol ($[\alpha]_D = +49°$, in $CHCl_3$) mit trockenem Bromwasserstoff bei 120°.

Aus dem alkoholischen Filtrat konnten 5—7 g des als Nebenprodukt gebildeten normalen Äthyläthers des Cholesterins isoliert werden.

Cinnamylrhodanid: Zu einer kochenden Lösung von 96 g $NaSCN \times 2H_2O$ in 200 ccm 99%-igem Alkohol läßt man langsam eine Mischung von 40 g Cinnamylbromid und 100 ccm Alkohol zutropfen und kocht 8 Stunden unter Rückfluß. Alkohol i. V. abdestillieren, Rückstand mit Äther aufnehmen, aus äther. Lösung mit H_2O anorgan. Rhodanid auswaschen, über Na_2SO_4 trocknen und auf 40 ccm einengen. Konzentrat mit Petroläther versetzen; die ausgefallenen Krystalle erweisen sich als identisch mit dem im folgenden Absatz beschriebenen N-Cinnamylmonothiocarbamidsäure-S-cinnamylester. Die Mutterlauge, die das Cinnamylrhodanid enthält, wird eingeengt und 2-mal im Hochvakuum destilliert:

$Sdp._{0,3}$ = 104—140° 4 g
„ = 140—150° 11 g
„ = 150—165° 2 g

$C_{10}H_9NS$ (175,1)
Ber. S 18,3 Gef. S 17,09

N-Cinnamyl-thiocarbamidsäure-S-cinnamylester (II)

A. Aus Cinnamylbromid und Natriumrhodanid

Die Lösungen von 192 g Cinnamylbromid in 500 ccm 99%-igem Alkohol und 460 g $NaSCN \times 2H_2O$ in 1000 ccm 99%-igem Alkohol werden vereint und 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nun wird der Alkohol i. V. abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit Äther verrieben und die vereinigten Ätherextrakte filtriert. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung bis zur negativen Rhodanreaktion des Waschwassers wird mit Tierkohle entfärbt und über Natriumsulfat kurz getrocknet. Die i. V. bis auf ein Volumen von etwa 200 ccm eingeengte ätherische Lösung wird mit dem doppelten Volumen Petroläther (40°) versetzt und im Eisschrank der Krystallisation überlassen. Die Substanz stellt nach dem Umlösen aus Alkohol schöne Krystallblättchen vom Schmp. 111—112° dar.

$C_{19}H_{19}ONS$ (309,2)	Ber.	C 73,89	H 6,19	N 4,53
	Gef.	„ 73,89	„ 6,57	„ 4,63

Nach Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit alkoholischer Salzsäure erhält man eine positive

Nitroprussidnatriumreaktion. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zersetzt sich die Hauptmenge der Substanz, ein kleiner Teil destilliert unverändert über. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 107—109°.

$C_{19}H_{19}ONS$ (309,2) Ber. S 10,36 Gef. S 10,50

B. Aus Cinnamylbromid und Cinnamylrhodanid

8 g Cinnamylbromid und 7,1 g Cinnamylrhodanid in 25 ccm Alkohol und 5,2 g H_2O 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ausgeschiedene Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g. Schmp. 111—112°.

Mitteilung aus dem Institut für chem. Technik der Techn. Hochschule Karlsruhe

Über den Aufbau und die Molekülgröße des Flachspektins

Von **Hans Bock** und **Ruth Einsele**

(Eingegangen am 23. März 1940)

Nach den neuesten Ergebnissen der Konstitutionsermittlung stellen die Pektinstoffe polymerhomologe Reihen von methylierten Galakturonsäureketten dar, deren durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 20000 und weit über 100000 liegt[1]). Diese Anschauung gründet sich auf Untersuchungen, die fast ausschließlich an Obstpektin vorgenommen wurden. Obstpektin läßt sich schon durch Kochen mit Wasser oder verd. Säuren in großen Molekülen aus der Frucht herauslösen und ist daher auch technisch wegen seiner Geliereigenschaften verwertbar. Schon in diesen einfachen Eigenschaften unterscheidet es sich von anderen Pektinarten. Das Pektin in Wurzeln (Rüben), Stengeln (Flachs, Hanf) und Blättern (Tabak) sitzt bedeutend fester in der Zellwand als das Pektin in Obstfrüchten, und es ist mit Methoden, die sich bei Obstpektin bewähren, nicht möglich, aus diesen Materialien ein gelierfähiges Pektin zu gewinnen. Es ist deshalb naheliegend, zu untersuchen, ob sich die Befunde, die bei Obstpektin gemacht wurden, auch auf diese Pektinarten übertragen lassen.

Bei Rübenpektin liegen schon derartige Ergebnisse vor, da es oft zum Vergleich mit Obstpektin herangezogen wurde.

---

[1]) F. A. Henglein u. G. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 309 (1936); G. Schneider u. U. Fritschi, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2537 (1936); G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1617 (1937).

Die Veresterung des Rübenpektins ergibt ein Nitropektin, das mit Nitropektin aus Obstpektin identisch ist. Es sind lange Ketten nitrierter Galakturonsäurereste, die weder Arabinose noch Galaktose aufweisen. Dabei ist zu beachten, daß das durch direkte Nitrierung von Rübenschnitzeln gewonnene Nitropektin Molekülgrößen von etwa 70000 bis 100000 aufweist, während Nitropektin, das aus isoliertem Rübenpektin gewonnen wird, bedeutend kleinere Moleküle hat (15000 bis 45000). Daraus geht hervor, daß nicht das Rübenpektin an und für sich niedermolekular im Vergleich zum Obstpektin ist, sondern daß es bei der Gewinnung aus Rübentrockenschnitzeln durch Extraktion mittels Wasser oder verd. Säuren bei erhöhter Temperatur abgebaut bzw. daß nur das bereits abgebaute Pektin durch diese Gewinnungsverfahren herausgelöst wird. Eine Geleebildung konnte bei diesen Pektinpräparaten nicht erzielt werden. Dies muß nach den bisherigen Forschungsergebnissen[1]) damit erklärt werden, daß das durch solche Methoden isolierte Rübenpektin bereits zu weit abgebaut ist, um daraus noch durch Zusatz von Zucker und Säure ein Gelee mit meßbarer Festigkeit zu erhalten.

Weist schon das Rübenpektin in seinen Eigenschaften große Unterschiede im Vergleich mit Obstpektin auf, so ist dies bei Flachspektin noch mehr der Fall. Flachspektin ist ein graues bis weißes Pulver. Es unterscheidet sich schon rein äußerlich von den übrigen Pektinarten. Während die wäßrigen Lösungen von Obst- und Rübenpektin je nach der Konzentration in Methylalkohol fadenförmig bis faserig ausfallen, bildet Flachspektin einen feinen, flockigen Niederschlag. In trockenem Zustand stellen Obstpektine asbestartige Fasern, Flachspektine feine, körnige Pulver dar. Auch die konz. Lösungen von Flachspektin sind wesentlich weniger viscos als diejenigen von Obst- und Rübenpektin gleicher Konzentration. Ebenso kann wie bei Rübenpektin eine Gelierung von Flachspektin, das nach den gleichen Herstellungsverfahren wie Obstpektin gewonnen wird, nicht erzielt werden.

Diese großen Unterschiede im Verhalten und in den Eigenschaften des Flachspektins gegenüber Obst- und Rübenpektin

---

[1]) G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1353 (1938).

lassen auch auf eine Verschiedenheit im Aufbau oder in der Molekülgröße des Flachspektins von den beiden anderen Pektinarten schließen. Die hauptsächlichsten Arbeiten über die Pektinstoffe des Flachses stammen von Ehrlich[1]). Danach unterscheidet man im Flachspektin zwei Komponenten: Ein Hexopentosan, das in 70 %-igem Alkohol löslich ist, und die Pektinsäure, die in 70 %-igem Alkohol unlöslich ist. Die Pektinsäure zerfällt bei der Hydrolyse in 4 Mol. Galakturonsäure, 2 Mol. Methylalkohol, 2 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Arabinose, 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Xylose. Sie ist also nach Ehrlich als eine Diacetyl-Arabino-Xylo-Galakto-Dimethoxy-Tetragalakturonsäure aufzufassen. Ihr Molekulargewicht, nach der kryoskopischen Methode bestimmt, beträgt 1421. Die Bruttoformel der Flachspektinsäure $C_{46}H_{68}O_{40}$ unterscheidet sich nur wenig von der für Obst- und Rübenpektin $C_{41}H_{60}O_{36}$, nämlich durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Xylose. Diese geringe Abweichung im Aufbau und der Molekülgröße des Flachspektins gegenüber Obst- und Rübenpektin, die auf der Miteinbeziehung eines Moleküls Xylose beruht [die Xylose wird ebenso wie die Arabinose und Galaktose lediglich auf Grund ihrer Unlöslichkeit in 70 %-igem Alkohol, die, wie schon bewiesen[2]), eine Fraktionierung nach Molekülgrößen darstellt, mit in die Formel einbezogen], kann nicht als einzige Ursache für die großen Unterschiede im Verhalten und in den Eigenschaften der verschiedenen Pektinarten angesehen werden. Das Formelbild Ehrlichs ist damit nicht in der Lage, eine Antwort auf die aufgeworfenen Fragen zu geben, während die eingangs erwähnten neuesten Anschauungen über die Konstitution und die Molekülgröße der Pektine eine einfache Deutung der Unterschiede der verschiedenen Pektinarten zulassen.

Die Nitrierung und viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung von Flachspektin

Die neuesten Konstitutionsermittlungen und Molekulargewichtsbestimmungen an Obstpektin wurden sowohl durch Messungen an Pektin selbst, als auch an Pektinestern wie

[1]) F. Ehrlich u. F. Schubert, Biochem. Z. 169, 13 (1926).
[2]) G. Schneider u. H. Bock, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1622 (1937).

z. B. Nitropektin vorgenommen[1]). Nitropektin stellt eine nitrierte Polygalakturonsäure dar, die frei von Arabinose und den sonstigen Begleitstoffen des Pektins ist[2]). Es gelang, Flachspektin ebenso wie Obst- und Rübenpektin durch Behandlung mit höchstkonzentrierter Salpetersäure in Nitropektin überzuführen. Wie beim Flachspektin ist auch beim Flachsnitropektin schon äußerlich ein Unterschied gegenüber dem Obstnitropektin feststellbar. Der Niederschlag von Flachsnitropektin kann wohl noch als flockig bezeichnet werden, ist aber wesentlich feinflockiger als der von Obst- oder Rübennitropektin. Auch die Acetonlösungen von Flachs- und Obstnitropektin unterscheiden sich in ihren Eigenschaften. Die Lösungen von Obstnitropektin sind hochviscos und bilden beim Verdunsten Filme von beträchtlicher Reißfestigkeit. Die Lösungen von Flachsnitropektin sind bei gleicher Konzentration niedriger viscos und hinterlassen beim Verdunsten nur brüchige, glasartige Filme.

a) Nitrierung von isoliertem Flachspektin: Für die Untersuchung der Pektinstoffe aus Flachs wurden zweierlei Flachssorten verwendet, Strohflachs und Röstflachs. Unter Strohflachs versteht man ungeröstete Flachsstengel, während mit Röstflachs die einem Röstprozeß unterworfenen Flachsstengel bezeichnet werden. Die Nitrierung und darauffolgende viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung war nur mit aus Strohflachs isoliertem Pektin möglich. Die aus den Stengeln isolierten Röstflachspektine lösen sich bei der Nitrierung wohl noch in der Salpetersäure auf, geben aber beim Ausfällen in Wasser keinen Niederschlag von Nitropektin.

Nitrierung: 1 g Pektinpulver wird mit 150 ccm höchstkonzentrierter Salpetersäure ($s = 1{,}52—1{,}53$) bei 20° C übergossen und gerührt. Das Pektin löst sich in der Salpetersäure auf. Nach 1 Stunde wird die Salpetersäurelösung unter Umrühren langsam in einen großen Überschuß destilliertem Wassers gegossen. Das Nitropektin fällt in kleinen grauweißen Flocken aus. Nach schonender Trocknung ist es in Aceton unter

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 225.

[2]) G. Schneider u. U. Fritschi, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1611 (1937).

Quellungserscheinungen löslich und kann zur viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung verwendet werden.

Molekulargewicht der aus Strohflachs isolierten und nitrierten Pektine, ausgedrückt durch η_{sp}/c_{gm}

η_{sp}	Konz. c in Grundmol. c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}
0,216	0,0227	10
0,126	0,0192	7
0,142	0,0146	10

Es mußte nach der schon beschriebenen Beschaffenheit des Flachspektins sowie des daraus hergestellten Nitropektins erwartet werden, daß die Molekülgröße des Flachspektins geringer ist als die der bisher untersuchten Obst- und Rübenpektine. Die η_{sp}/c_{gm}-Werte liegen in der Größenordnung von 10, das sind 5—10-mal kleinere Werte als bei Obst- und Rübenpektin. Die Löslichkeit des Nitropektins, das aus isoliertem Röstflachs hergestellt wurde, in Wasser ist darauf zurückzuführen, daß die durch den Röstprozeß schon sehr stark angegriffenen Pektinmoleküle durch die Isolierung und darauf folgende Nitrierung ganz abgebaut werden. Damit entfällt für isoliertes Röstflachspektin die Voraussetzung für die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung.

b) Direkte Nitrierung von pektinhaltigen Stroh- und Röstflachsstengel, ohne vorherige Isolierung des Pektins: Die Isolierung der Pektinstoffe aus den Pflanzenmaterialien durch Extraktion mit verdünnten Säuren bedeutet sicher einen nicht unerheblichen Eingriff in das Molekül. Man wird den tatsächlichen Verhältnissen entsprechendere Molekulargewichte erhalten, wenn man die Isolierung des Pektins, mit der meist ein Abbau der Moleküle verbunden ist, vermeiden kann. Deshalb wurden die pektinhaltigen Stengel von Stroh- und Röstflachs direkt nitriert und die Molekülgröße des auf diese Art hergestellten Nitropektins viscosimetrisch bestimmt.

Aus folgender Tabelle geht hervor, daß wie beim Rübenpektin die direkt gewonnenen Flachsnitropektine einen höheren Polymerisationsgrad besitzen als die isolierten und dann nitrierten Flachspektine. Aber selbst durch direkte Nitrierung wurden

bei Flachspektin nur η_{sp}/c-Werte erhalten, die völlig abgebauten Obst- und Rübenpektinen entsprechen.

η_{sp}/c_{gm} des Nitropektins aus Strohflachs	c_{sp}/c_{gm} des Nitropektins aus Röstflachs
16 (7)	2 (—)
17 (10)	4
17 (10)	4
18	6

Die eingeklammerten Zahlenwerte bedeuten die η_{sp}/c-Werte der entsprechenden isolierten und dann nitrierten Pektine.

Die Molekülgrößen der Röstflachspektine können nur über die direkte Nitrierung bestimmt werden. Röstflachspektine sind wesentlich niedriger molekular als Strohflachspektine. Die Ursache dafür ist im Röstprozeß zu suchen. Durch die Röstorganismen und ihre Enzyme werden die Galakturonsäureketten abgebaut[1]). Es ist daher verständlich, daß das restliche im Röstflachs noch enthaltene Pektin niedriger molekular ist als das unversehrte Strohflachspektin.

Das Molekulargewicht des Flachspektins

Um aus den Viscositätsmessungen die Molekulargewichte nach der Staudingerschen Beziehung $\eta_{sp}/c_{gm} = K_m . M$ berechnen zu können, muß der Wert der K_m-Konstante bekannt sein. Bei Obstpektin wurde die K_m-Konstante experimentell durchschnittlich zu 6.10^{-4} ermittelt[2]). Mit dieser K_m-Konstante erhält man für Flachspektin, gemessen über das Nitropektin, folgende Molekulargewichte (vgl. nachstehende Tabelle).

Da bekanntlich bei den hochmolekularen Stoffen eine Reihe von Eigenschaften wie Viscosität, Filmbildung und Fadenbildung von der Größe des Polymerisationsgrades abhängig ist, muß aus der Verschiedenheit der Molekulargewichte von Obstpektin und Flachspektin auch auf einen entsprechenden Unterschied in ihren Eigenschaften geschlossen werden, der tatsächlich vorhanden ist. Nach diesen Befunden ist auch

[1]) Vgl. auch G. Schneider u. H. Bock, Angew. Chem. **51**, 95 (1938).

[2]) G. Schneider u. U. Fritschi, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2541 (1936).

Pektinart	η_{sp}/c_{gm}	Molekulargewicht
Aus Strohflachs isoliertes Pektin	10	16 000
	7	11 000
	10	16 000
Aus Röstflachs isoliertes Pektin	Nicht mehr meßbar über Nitropektin	
Strohflachspektin ohne vorhergehende Isolierung	16	26 000
	17	28 000
	18	30 000
Röstflachspektin ohne vorhergehende Isolierung	2	3 000
	4	7 000
	6	10 000
Obstpektin		20 000—150 000

leicht erklärlich, daß Flachspektin, welches nach denselben Verfahren wie Obstpektin hergestellt ist, keine Geliereigenschaften aufweist; denn die Geleefestigkeit steht in engem Zusammenhang mit der Molekülgröße des Pektins[1]). Obstpektin vom Durchschnittsmolekulargewicht von 100000 liefert ein festes Gelee, ein Pektin vom Durchschnittsmolekulargewicht von 50000 ein Gelee von mittlerer Festigkeit, während Obstpektine, die durch Säurebehandlung oder fermentative Einwirkung stark abgebaut sind und deren Molekulargewichte in der Größenordnung von 15000 bis 20000 liegen, kein Gelee mit meßbarer Festigkeit mehr ergeben. (Die Grenze hierfür ist nicht genau festzulegen, da es sich bei Pektin um polymerhomologe Reihen von Polygalakturonsäure handelt, die je nach der Herkunft des Pektins oder nach der Gewinnungsart verschiedenartig zusammengesetzt sein können.) Es ist daher nach den bisherigen Ergebnissen nicht zu erwarten, daß Flachspektin nach den gleichen Methoden wie Obstpektin hergestellt, mit Zucker und Säure ein Gelee gibt, da solches Flachspektin nur ein Molekulargewicht von 10000 bis 15000 aufweist.

Die Molekülform des Flachspektins

Die Werte des Molekulargewichts von Flachspektin, die in der Größenordnung von 15000 liegen, sind unter Zugrunde-

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 226.

legung der für Obst- und Rübenpektin experimentell ermittelten K_m-Konstante ihrer Nitrate von 6.10^{-4} berechnet. Dieser Wert von 6.10^{-4} liegt nahe bei dem für Cellulosenitrate ermittelten Wert der K_m-Konstante. Cellulosenitrate mit der K_m-Konstante $9—11.10^{-4}$ besitzen[1]) völlig gestreckte Moleküle und sind unter starken Quellungserscheinungen zu hochviscosen Lösungen löslich. Stärke mit der K_m-Konstante 1.10^{-4} zeigt ganz andere Eigenschaften. Sie ist leichter löslich und ihre Lösungen sind viel weniger viscos. Eine Lösung eines Stärkeacetates bestimmter Viscosität in Aceton ist etwa 8-mal so konzentriert, wie eine gleich viscose Lösung eines Celluloseacetates gleichen Polymerisationsgrades, d. h. Nitrostärke von einem Molekulargewicht von 50000 verhält sich in ihren Eigenschaften wie Löslichkeit, Filmbildung, Viscosität, wie Cellulosederivate vom Molekulargewicht von 5000[2]).

Die Werte der K_m-Konstante für Nitropektin aus Obstpektin liegen näher bei denen von Nitrocellulose als bei denen von Nitrostärke. Ebenso sind die Eigenschaften des Obstnitropektins wie Löslichkeit, Viscosität, Film- und Fadenbildung, denjenigen von Nitrocellulose ähnlicher als denen von Nitrostärke. Die Eigenschaften von Flachsnitropektin stimmen jedoch mehr mit denjenigen der Nitrostärke überein. Dies ist, wie aus den Ergebnissen der Arbeit hervorgeht, mit dem gegenüber Obstpektin bedeutend geringeren Polymerisationsgrad von Flachspektin bei der Zugrundelegung einer gleichen K_m-Konstante für Obst- und Flachsnitropektin erklärlich. Experimentelle Untersuchungen, die jedoch infolge der Schwierigkeit bei den osmotischen Messungen an Flachsnitropektinen (eine Fraktionierung der Flachspektine ist infolge ihres niederen Molekulargewichts nur schwer durchführbar) teilweise unübersichtliche Werte lieferten, legen die Vermutung nahe, daß die K_m-Konstante für Flachsnitropektin kleiner ist als diejenige von Obstnitropektin. Unter der Voraussetzung eines kleineren Wertes für die K_m-Konstante von Flachsnitropektin, müßten

---

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

[2]) Staudinger u. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 819 (1936); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937); H. Staudinger, Naturwiss. **25**, 678 (1937).

die abs. Werte für das Molekulargewicht von Flachspektin höher sein als sie in vorliegender Arbeit angegeben sind. Es würden sich zwischen Obstnitropektin und Flachsnitropektin in Beziehung auf K_m-Konstante und Eigenschaften ähnliche Unterschiede ergeben wie bei Cellulose und Stärke. Bei letzteren wird diese Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleichem Molekulargewicht bzw. gleicher Viscosität bei verschiedenem Molekulargewicht und auch die Verschiedenheit der K_m-Konstanten dadurch erklärt[1]), daß in der Stärke die Glucosereste in Form verzweigter Ketten (langgestreckter Form) aneinandergebunden sind. Ähnliche Erwägungen würden ebenso zu einer Erklärung der Verschiedenheit von Obstnitropektin und Flachsnitropektin beitragen, besonders da noch nicht abgeschlossene Versuche zur Annahme berechtigen[2]), daß sogar das Obstpektin selbst solche Verzweigungen aufweisen kann.

Herrn Professor Dr. F. A. Henglein danken wir für die fördernde Unterstützung dieser Arbeit.

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 232.

[2]) G. Schneider u. U. Fritschi, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1616 (1937).

Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule und der Universität Breslau

Synthese des 5-Methoxy-isatins

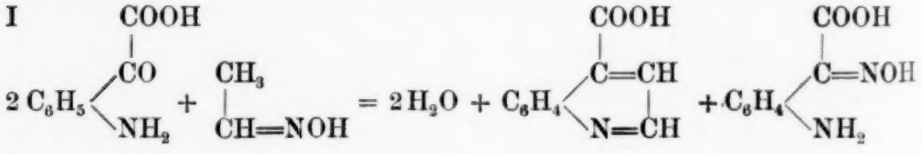
Von **Erwin Ferber** und **Gotthard Schmolke**

(Eingegangen am 21. März 1940)

Wegen des Interesses, welches der Chininsäure als wesentlichem Bestandteil des Chininmoleküls zukommt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, einen Weg zur billigen Herstellung dieser Säure zu finden. Nach Abschluß eigener dahingehender Versuche[1]) erschien die Arbeit von E. Thielepape u. A. Fulde[2]), die eine zusammenfassende Literaturangabe sowie einen neuen Weg zur Herstellung der Chininsäure gibt. Trotzdem möchten wir kurz unsere schon einige Zeit zurückliegende Arbeit hier wiedergeben.

Nach Arbeiten von J. Pfitzinger[3]) ist es möglich, durch Kondensation von Isatin mit Acetaldoxim bzw. Aceton im alkalischen Medium Cinchoninsäure (I) bzw. α-Methyl-cinchoninsäure (II) herzustellen. Bei der Nacharbeitung erhielten wir von der Cinchoninsäure 23,6 %, von der α-Methyl-cinchoninsäure 73,3 % Ausbeute (bez. auf Isatin). Das Acetaldoxim wurde nach J. Petraczek[4]) und H. Wieland[5]) hergestellt.

I



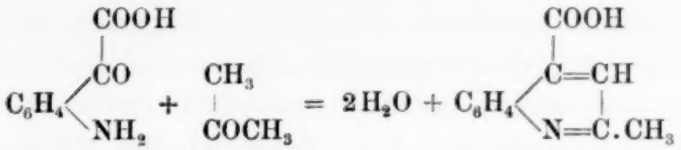
[1]) Dipl.-Arbeit G. Schmolke, Techn. Hochschule Breslau, 1938.

[2]) E. Thielepape u. A. Fulde, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1432 (1939).

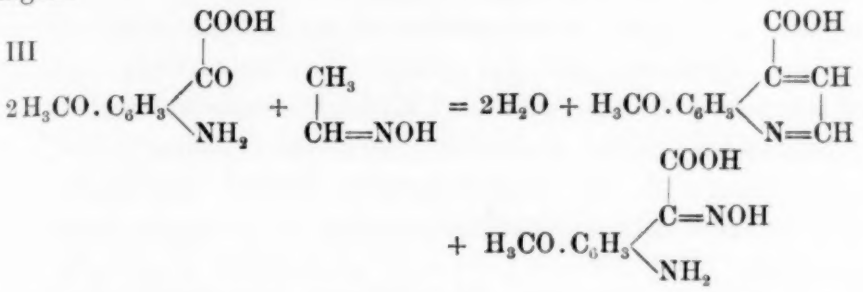
[3]) J. Pfitzinger, J. prakt. Chem. (2) **56**, 283 (1897); **66**, 263 (1902).

[4]) J. Petraczek, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 2784 (1882).

[5]) H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1677, Anm. 1 (1907).

II 

In gleicher Weise müßte es möglich sein, über das 5-Methoxy-isatin und Acetaldoxim zur Chininsäure (III) zu gelangen:

III 

Diese Aufgabe steht und fällt mit der Möglichkeit, das 5-Methoxy-isatin in guter Ausbeute herzustellen.

Folgende Verfahren sind bekannt:

1. Patent der Firma Kalle & Co.[1]). Man behandelt 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Blausäure, verseift das entstandene Cyanhydrin zur entsprechenden Mandelsäure, reduziert diese mit Zinkstaub und Sodalösung oder Ammoniak zum Hydroxylaminderivat, versetzt mit einer Mineralsäure und führt das gewonnene Reaktionsprodukt in 5-Methoxy-isatin über durch Schmelzen, Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Erwärmen mit Sodalösung. (Versuchsbeschreibungen mit Zahlenangaben fehlen; Ausbeuten offenbar nur gering.)

2. Oxydation des aus dem Methoxy-5-nitro-2-benzaldehyd mit Aceton entstandenen 5,5′-Dimethoxy-indigos[2]).

3. Kondensation des Oxalimidchlorids mit konz. Schwefelsäure zu 5-Methoxy-isatin[3]) (Ausbeute sehr gering, nur als Phenylhydrazon nachzuweisen).

4. Kondensation von p-Anisidin mit Mesoxalsäure-äthylester in essigsaurer Lösung zu p-Methoxy-dioxindol-carbon-

---

[1]) Kalle & Co., DRP. 184693, 184694; C. 1909, II, 2055; Frdl. 10, 523; vgl. auch Beilstein (4) XXI, 606.

[2]) P. Friedländer, S. Bruckner u. G. Deutsch, Liebigs Ann. Chem. 388, 44 (1912).

[3]) R. Bauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2650 (1907); 42, 2112 (1909).

säure-äthylester (Ausbeute 33—37%), Verseifen des Esters mit Alkalien zu p-Methoxy-indol. Dieses läßt sich mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung zu 5-Methoxy-isatin oxydieren[1].

Diese Verfahren sind aber, entweder was die Ausgangssubstanzen anbetrifft teuer, oder umständlich in ihrer Durchführung und liefern nur geringe Ausbeuten. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auf einem anderen Weg zum 5-Methoxy-isatin zu gelangen. Dabei stellte schon T. Sandmeyer[2] fest, daß die Reaktion, bei der durch Wechselwirkung zwischen Arylaminen, Chloralhydrat und Hydroxylamin-monosulfonsäure Isonitroso-acetanilide entstehen, die durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in die entsprechenden Isatine übergehen, sich nicht in allen Fällen durchführen läßt, u. a. auch nicht beim p-Anisidin.

Auch J. Martinet[3], der zahlreiche Untersuchungen über den Indolringschluß anstellte, gelang es nicht, aus dem p-Anisidin durch Ringschluß zum 5-Methoxy-isatin zu kommen.

Weiter kündigten J. Pfitzinger[4] und R. Bauer[5] vor längerer Zeit Arbeiten über dieses Thema an, die aber bisher nicht erschienen sind.

J. Halberkann[6] erklärt alle diese negativen Ergebnisse damit, daß die zum Stickstoff in p-Stellung befindliche Äthergruppe ein sterisches Hindernis bilde.

Dessen ungeachtet nahmen wir die Synthese des 5-Methoxy-isatins in Angriff. Bei unserem Versuch lehnten wir uns an das bekannte Verfahren von Sandmeyer zur Herstellung von Isatin an, wie es im wesentlichen in den Patenten der Firma Rudolf Geigy & Co.[7] niedergelegt ist. Unsere Synthese sollte folgenden Verlauf nehmen:

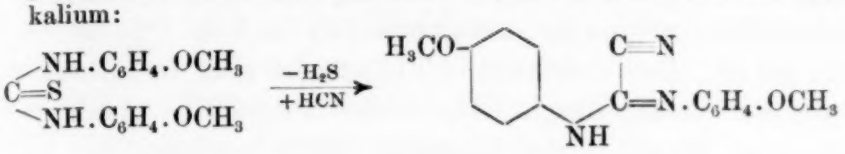
I. Herstellung des N,N'-Bis-(4-methoxyphenyl)-thioharnstoffs

$$CS_2 + 2\,H_2N.C_6H_4.OCH_3 \xrightarrow{-H_2S} C(=S)(NH.C_6H_4.OCH_3)_2$$

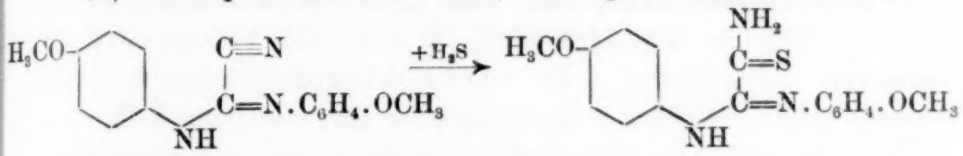
---

[1] J. Halberkann, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, II, 3079 (1921).
[2] T. Sandmeyer, Helv. chim. Acta **2**, 234 (1909).
[3] J. Martinet, Ann. Chim. (9) **11**, 15 u. 24.
[4] J. Pfitzinger, J. prakt. Chem. (2) **66**, 264 (1902).
[5] R. Bauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2113 (1909).
[6] J. Halberkann, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, II, 3079 (1921).
[7] DRP. 115169, 113979, 113980, 113981.

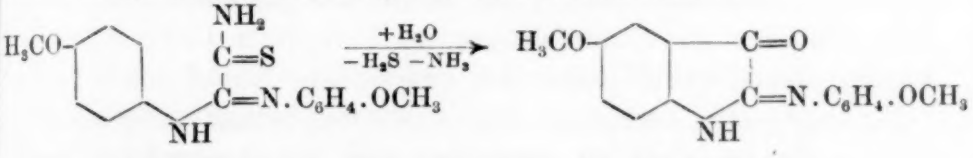
II. Überführung des Thioharnstoffs in Oxalsäure-nitril-(N,N'-bis-p-anisidid-amidin) mittels basischem Bleicarbonat und Cyankalium:



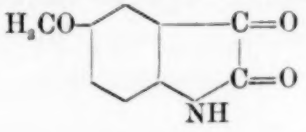
III. Überführung der Hydrocyanverbindung in Thioxalsäure-amid-(N,N'-bis-p-anisidid-amidin) durch gelbes Schwefelammon:



IV. Überführung des Thioamids in das 5-Methoxy-isatin-α-p-anisidid durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure:



V. Verkochen mit verd. Mineralsäure zum 5-Methoxy-isatin:



Die erste Stufe, der N,N'-Bis-(4-methoxy-phenyl)-thioharnstoff, wurde nach der Vorschrift von Gattermann-Wieland[1]) wie das gewöhnliche Thiocarbanilid dargestellt. Die Ausbeute war gut; der Körper besaß die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

Die zweite Stufe, die gleichzeitige Entschwefelung und Umsetzung mit HCN, verlief glatt, wobei sich als bestes Entschwefelungsmittel basisches Bleicarbonat bewährte. Der entstandene Körper ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

In der dritten Stufe traten bereits erhebliche Schwierigkeiten auf. Mit der in dem Patent von Geigy angegebenen Ammonsulfidlösung setzte selbst nach 3-tägigem Rühren bei Zimmertemperatur keine merkliche Reaktion ein. Der Versuch wurde so abgeändert, daß die fein gepulverte Substanz längere

[1]) L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl. Verlag Walter de Gruyter u. Co. (1936), S. 179.

Zeit mit einer hoch konzentrierten, wäßrigen Ammonsulfidlösung bei 45° gerührt wurde. Das krystalline Reaktionsprodukt wurde scharf abgesaugt, ausgewaschen und in 1%-iger Salzsäure gelöst. Das entstandene Thioamid ging in Lösung und wurde aus dieser durch NH_3 wieder ausgefällt. Auch dieser Körper ist bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Die größten Schwierigkeiten traten bei dem Ringschluß mit konz. Schwefelsäure auf. Das zunächst entstehende Anilid ist erheblich in Wasser löslich, so daß alle Versuche, es zu isolieren, fehlschlugen. Es wurde schließlich folgender Weg eingeschlagen: Nach der Kondensation mit konz. Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, der ausgeschiedene Schwefel durch Filtration durch ein Glasfilter abgetrennt und das Reaktionsprodukt sofort auf so viel Eis gegossen, daß nach dem Auftauen die Schwefelsäure im Verhältnis 1:3 verdünnt wurde. Anschließend wurde das entstandene Anilid sofort zum 5-Methoxy-isatin verkocht. Die Ausbeute betrug jedoch nur 6,0%. Es ist aber zu erwarten, daß bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure, wie es Wieland, Semper und Gmelin[1]) bei der Darstellung des p-Methoxy-α-isatoxims getan haben, die Ausbeute sich steigern läßt.

Versuchsteil

N,N'-Bis-(4-methoxyphenyl)-thioharnstoff (I)

250 g p-Anisidin wurden mit 250 g Schwefelkohlenstoff, 250 g Alkohol und 50 g Kaliumhydroxyd $4^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad in mäßigem Sieden gehalten. Überschüssiger Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurden abdestilliert, der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen und filtriert. Die Krystallmasse wurde mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen. Aus Alkohol umkrystallisiert: feine weiße, etwas blaustichige Nädelchen. Ausbeute 190 g (65,5% d. Th.) Schmelzp. 188°.

Oxalsäure-nitril-(N,N'-bis-p-anisidid-amidin) (II)

133 g des Thioharnstoffs wurden zu einer Paste, die aus 42 g KCN, 120 ccm Wasser und 177 g basischem Bleicarbonat bestand, hinzugegeben, mit 300 g Alkohol verdünnt und etwa

[1]) H. Wieland, L. Semper u. E. Gmelin, Liebigs Ann. Chem. **367**, 76 (1909).

2 Stunden unter lebhaftem Rühren auf 50—60° erwärmt. Das Bleicarbonat färbte sich schnell schwarz, und nach einiger Zeit begannen sich grobe Nädelchen von gelber Farbe auszuscheiden. Nach Beendigung der Reaktion, die daran erkannt wurde, daß eine Probe der Reaktionslösung frisches Bleicarbonat beim Kochen nicht mehr schwarz färbte, wurde abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wurde mit warmem Benzol ausgelaugt. Aus dem heißen Benzol schieden sich feine, ineinander verfilzte Nädelchen ab. Ausbeute 96 g (73,5% d. Th.), Schmelzp. 157°.

10,558 mg Subst.: 1,295 ccm N_2 (18°, 758 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 14,96 Gef. N 14,35

0,0238 g Subst. + 0,6497 g Campher: $\Delta = 5°$.

$C_{16}H_{15}O_2N_3$ Ber. Mol.-Gew. 281 Gef. Mol.-Gew. 294

Thioxalsäure-amid-(N,N'-bis-p-anisidid-amidin) (III)

Die zur Umsetzung notwendige wäßrige Ammonsulfidlösung wurde folgendermaßen bereitet: 1760 g NH_3 (35%-ig) wurden mit 168 g H_2S gesättigt und darin noch 98 g Schwefel gelöst.

10 g Hydrocyanverbindung wurden fein gepulvert, mit 50 ccm der gelben Schwefelammonlösung versetzt und bei 45° 6 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Wasser gewaschen, der krystalline Rückstand in 1%-iger Salzsäure gelöst und das Thioamid aus dem Filtrat mit Ammoniak wieder ausgefällt. Ausbeute 4,5 g (40,2% d. Th.), Schmelzpunkt 147° u. Zers.

Die praktische Ausbeute beträgt jedoch 100%, da der Rückstand nicht umgesetzte Ausgangssubstanz ist, die zum nächsten Versuch wieder verwendet werden kann.

Das Thioamid liefert, aus Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe Prismen, die in Benzol und verd. Salzsäure gut löslich, in Alkohol und Äther wenig löslich sind.

113,15 mg Subst.: 82,10 mg $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_2N_3S$ Ber. S 10,17 Gef. S 9,96.

5-Methoxy-isatin (IV u. V)

10 g Thioamid werden nach und nach in 50 g konz. Schwefelsäure bei 65° eingetragen. Nachdem etwa die Hälfte

der Menge eingetragen war, trat unter Erwärmung lebhafte Reaktion ein, wobei unter Aufschäumen Schwefeldioxyd entweicht. Der Rest der Substanz wurde, nachdem die Temperatur wieder auf 65° zurückgegangen war, nach und nach zugegeben. Zum Schluß wurde kurze Zeit auf 75° erwärmt, wobei beim Umrühren noch etwas Schwefeldioxyd entwich. Während der Reaktion schlug die Farbe von einem trüben Graubraun in ein intensives Rot um. Nachdem der Reaktionsbrei abgekühlt war, wurde der ausgeschiedene Schwefel abgesaugt und das Filtrat unter gutem Umrühren auf 150 g fein gestoßenes Eis gegossen. Nach dem Auftauen wurde die Lösung langsam bis zum Sieden erhitzt. Bereits bei einer Temperatur von 30—40° schied sich eine klebrige harzige Masse ab. Nach Erreichung der Siedetemperatur machte sich Krystallbildung bemerkbar. Hierauf wurde 10 Minuten im Sieden gehalten und nach dem Erkalten filtriert. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich aus dem rotvioletten Filtrat das 5-Methoxyisatin in langen dünnen Nadeln aus. Durch weiteres Auskochen des Rückstandes, sowie aus dem neutralisierten sauren Filtrat der Verkochung wurden noch weitere geringe Mengen gewonnen. Das 5-Methoxy-isatin ist in Wasser etwa 1 : 100 löslich, in schwachen Säuren steigt die Löslichkeit beträchtlich an. Ausbeute 0,34 g (6,05% d. Th.), Schmelzp. 201°.

Einige Kryställchen, in konz. Schwefelsäure gelöst, gaben, mit thiophenhaltigem Benzol geschüttelt, eine intensive blaugrüne Färbung, die bei Zugabe von einem Tropfen Wasser an der Eintropfstelle in ein leuchtendes Himmelblau umschlug.

Zur weiteren Charakterisierung wurde aus essigsaurer Lösung das Phenylhydrazon dargestellt. Es fiel als gelber flockiger Niederschlag aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die feinen dunkelgelben Nadeln des Hydrazons schmolzen, wie in der Literatur angegeben, bei 219°.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany